



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO TEÓRICO DE LA CINÉTICA Y MECANISMO DE REACCIÓN DEL  
REORDENAMIENTO TÉRMICO DE UNA SERIE DE 4-PENTENOFENONAS  
SUSTITUIDAS ( $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ ); R = H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-Cl, *p*-CN,  
*m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl) EN FASE GASEOSA

DIRKA LEPREMIER BETANCOURT GONZÁLEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTANDO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2020



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO TEÓRICO DE LA CINÉTICA Y MECANISMO DE REACCIÓN DEL  
REORDENAMIENTO TÉRMICO DE UNA SERIE DE 4-PENTENOFENONAS  
SUSTITUIDAS ( $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ ); R = H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-Cl, *p*-CN,  
*m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl) EN FASE GASEOSA

(Modalidad: Tesis de grado)

DIRKA LEPREMIER BETANCOURT GONZÁLEZ

TRABAJO DE GRADO PRESENTANDO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2020

ESTUDIO TEÓRICO DE LA CINÉTICA Y MECANISMO DE REACCIÓN DEL  
REORDENAMIENTO TÉRMICO DE UNA SERIE DE 4-PENTENOFENONAS  
SUSTITUIDAS ( $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ ); R = H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-Cl, *p*-CN,  
*m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl) EN FASE GASEOSA

APROBADO POR:

---

Prof. Jesús Lezama, Sc.D.  
Asesor-UDO

---

Profa. Doris Bruzco, Sc.D.  
Jurado Principal

---

Prof. Ney Luiggi, Sc.D.  
Jurado Principal

## DEDICATORIA

A:

Dios...

Todos aquellos que de una u otra forma contribuyeron para lograr la primera de mis tantas metas; y en especial a mis padres que son mi orgullo, apoyo y ejemplo a seguir aunque nunca se los digo.

*“En los momentos de crisis, sólo la imaginación es más importante que el conocimiento”.*

***Albert Einstein.***

## AGRADECIMIENTOS

A:

Dios...

Mis padres por inculcarme valores que hoy en día me hacen ser lo que soy y motivarme constantemente a la hora de redactar este trabajo. Los adoro...

El Dr. Jesús Lezama, por acceder a ser mi tutor de tesis, tener paciencia a la hora de ayudarme y explicarme dudas o preguntas que surgían en el camino, y compartir su conocimiento para lograr la culminación de este trabajo. Gracias...

La Universidad de Oriente por darme la oportunidad de ser una profesional de su casa de estudio.

Todos los profesores y compañeros del Departamento de Química que de una u otra forma contribuyeron en mi formación.

Yuleida Sánchez y Emargel Contasti, por su apoyo en resolver dudas que surgían en el desarrollo de este trabajo también; porque sin estar directamente relacionadas con mi tesis, me brindaron su ayuda en el momento que lo necesite. Gracias...

Leonel Guilarte, por guiarme en como montar mi primer cálculo computacional.

## ÍNDICE

	Pág.
DEDICATORIA .....	III
AGRADECIMIENTOS .....	IV
LISTA DE TABLAS .....	VI
LISTA DE FIGURAS .....	IX
LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS .....	XII
RESUMEN .....	XIV
INTRODUCCIÓN .....	1
METODOLOGÍA .....	17
Optimización de estructuras .....	17
Obtención de parámetros cinéticos y termodinámicos de activación .....	17
Análisis de orden de enlace .....	18
Índices globales de reactividad .....	19
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	22
Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación .....	22
Mecanismo de reacción, estado de transición y parámetros geométricos .....	37
Análisis de las cargas NBO y de los órdenes de enlace .....	64
Análisis de los índices globales de reactividad .....	89
CONCLUSIONES .....	115
BIBLIOGRAFÍA .....	118

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
1. Factor de escalamiento por el método DFT con diferentes funcional/base (18-23).....	8
2. Parámetros cinéticos y termodinámicos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona a través del mecanismo I a 490,15 K y 1 atm. ....	24
3. Parámetros cinéticos y termodinámicos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona a través del mecanismo II a 490,15 K y 1 atm.....	26
4. Parámetros cinéticos y termodinámicos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (H, <i>p</i> -CH <sub>3</sub> , <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>p</i> -NH <sub>2</sub> , <i>p</i> -Cl, <i>p</i> -CN, <i>p</i> -CF <sub>3</sub> , <i>m</i> -CH <sub>3</sub> , <i>m</i> -NH <sub>2</sub> , <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>m</i> -Cl, <i>m</i> -CN) a través del mecanismo I a 490,15 K y 1 atm, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	29
5. Parámetros cinéticos y termodinámicos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (H, <i>p</i> -CH <sub>3</sub> , <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>p</i> -Cl, <i>p</i> -CN, <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>m</i> -Cl) a través del mecanismo I (inverso, 3→2→1) a 490,15 K y 1 atm, con el método/base M062X/6-31G(d,p). ....	31
6. Parámetros cinéticos y termodinámicos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (H, <i>p</i> -CH <sub>3</sub> , <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>p</i> -Cl, <i>p</i> -CN, <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>m</i> -Cl) a través del mecanismo II a 490,15 K y 1 atm, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	32
7. Parámetros cinéticos y termodinámicos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C2 (H, CH <sub>3</sub> , NH <sub>2</sub> , Cl y CN) a través del mecanismo I a 490,15 K y 1 atm, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	35
8. Parámetros cinéticos y termodinámicos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C4 (H, CH <sub>3</sub> , NH <sub>2</sub> , Cl y CN) a través del mecanismo I a 490,15 K y 1 atm, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	36
9. Parámetros geométricos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	40
10. Parámetros geométricos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo ( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> , <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>p</i> -NH <sub>2</sub> , <i>p</i> -Cl, <i>p</i> -CN, <i>p</i> -CF <sub>3</sub> ) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	44
11. Parámetros geométricos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo ( <i>m</i> -CH <sub>3</sub> , <i>m</i> -NH <sub>2</sub> , <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>m</i> -Cl, <i>m</i> -CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	51

12. Parámetros geométricos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C2 (CH <sub>3</sub> , NH <sub>2</sub> , Cl y CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	58
13. Parámetros geométricos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C4 (CH <sub>3</sub> , NH <sub>2</sub> , Cl y CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	62
14. Cargas NBO del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (H, <i>p</i> -CH <sub>3</sub> , <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>p</i> -NH <sub>2</sub> , <i>p</i> -Cl, <i>p</i> -CN, <i>p</i> -CF <sub>3</sub> , <i>m</i> -CH <sub>3</sub> , <i>m</i> -NH <sub>2</sub> , <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>m</i> -Cl, <i>m</i> -CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	66
15. Variación porcentual de cargas NBO $\Delta q_{\text{NBO}}(\%)$ del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (H, <i>p</i> -CH <sub>3</sub> , <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>p</i> -NH <sub>2</sub> , <i>p</i> -Cl, <i>p</i> -CN, <i>p</i> -CF <sub>3</sub> , <i>m</i> -CH <sub>3</sub> , <i>m</i> -NH <sub>2</sub> , <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>m</i> -Cl, <i>m</i> -CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	69
16. Órdenes de enlace calculados para el rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (H, <i>p</i> -CH <sub>3</sub> , <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>p</i> -NH <sub>2</sub> , <i>p</i> -Cl, <i>p</i> -CN, <i>p</i> -CF <sub>3</sub> , <i>m</i> -CH <sub>3</sub> , <i>m</i> -NH <sub>2</sub> , <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>m</i> -Cl, <i>m</i> -CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	71
17. Cargas NBO del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C2 (CH <sub>3</sub> , NH <sub>2</sub> , Cl y CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	81
18. Cargas NBO del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C4 (CH <sub>3</sub> , NH <sub>2</sub> , Cl y CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	82
19. Variación porcentual de cargas NBO $\Delta q_{\text{NBO}}(\%)$ del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C2 y C4 (H, CH <sub>3</sub> , NH <sub>2</sub> , Cl y CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	83
20. Órdenes de enlace calculados para el rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C2 (CH <sub>3</sub> , NH <sub>2</sub> , Cl y CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	85
21. Órdenes de enlace calculados para el rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C4 (CH <sub>3</sub> , NH <sub>2</sub> , Cl y CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	87
22. Parámetros de energía del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	91

23. Valores de dureza ( $\eta$ ), blandura ( $S$ ), potencial químico electrónico ( $\mu$ ), electronegatividad ( $\chi$ ) y electrofílicidad ( $W$ ) a nivel global calculados para el rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (H, $p$ -CH <sub>3</sub> , $p$ -OCH <sub>3</sub> , $p$ -NH <sub>2</sub> , $p$ -Cl, $p$ -CN, $p$ -CF <sub>3</sub> , $m$ -CH <sub>3</sub> , $m$ -NH <sub>2</sub> , $m$ -OCH <sub>3</sub> , $m$ -Cl, $m$ -CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).....	107
--	-----

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
1. Ejemplo de notación de Pople y cols. para un conjunto doble-zeta. ....	6
2. Superficie de energía potencial (SEP). ....	9
3. Perfil de energía de reacción. ....	11
4. Migración suprafacial y antarafacial. ....	12
5. Reagrupamiento sigmatrópico ( <i>i, j</i> ). ....	12
6. Estructura general de un enoleno. ....	13
7. Esquema de reacción del rearrreglo de la 4-pentenofenona. ....	14
8. Rearreglo Oxi-Cope. ....	15
9. Rearreglo de Claisen atípico de alil aril éter. ....	15
10. Mecanismos propuestos para el rearrreglo térmico de una serie de 4-pentenofenonas sustituidas. ....	23
11. IRC del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona en fase gaseosa a través del mecanismo I y II, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p). ....	27
12. IRC del rearrreglo térmico de la serie de 4-pentenofenonas sustituidas (CH <sub>2</sub> CHC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CO(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> R)); R = <i>p</i> -CH <sub>3</sub> , <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>p</i> -NH <sub>2</sub> , <i>p</i> -Cl, <i>p</i> -CN, <i>p</i> -CF <sub>3</sub> , <i>m</i> -CH <sub>3</sub> , <i>m</i> -NH <sub>2</sub> , <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>m</i> -Cl, <i>m</i> -CN) en fase gaseosa, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p). ....	33
13. Mecanismo I para el rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona evaluada con sustituyente en C2. ....	35
14. Mecanismo I para el rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona evaluada con sustituyente en C4. ....	36
15. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p). ....	37
16. IRC del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p). ....	39
17. Estructuras de los estados de transición (ET1 y ET2) del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona a través del mecanismo I. ....	40
18. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo ( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> , <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> y <i>p</i> -NH <sub>2</sub> ) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p). ....	42
19. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo ( <i>p</i> -Cl, <i>p</i> -CN y <i>p</i> -CF <sub>3</sub> ) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p). ....	43
20. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo ( <i>m</i> -CH <sub>3</sub> (3')) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p). ....	47

21. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo ( <i>m</i> -CH <sub>3</sub> (5'), <i>m</i> -NH <sub>2</sub> (3') y <i>m</i> -NH <sub>2</sub> (5')) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p). .....	48
22. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo ( <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3'), <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5') y <i>m</i> -Cl (3')), a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p). .....	49
23. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo ( <i>m</i> -Cl (5'), <i>m</i> -CN (3') y <i>m</i> -CN (5')) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).....	50
24. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C2 (CH <sub>3</sub> ) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).....	56
25. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C2 (NH <sub>2</sub> , Cl y CN) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p). .....	57
26. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C4 (CH <sub>3</sub> ) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).....	60
27. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C4 (NH <sub>2</sub> , Cl y CN) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).....	61
28. Porcentajes de evolución de enlace (%Ev) en ET1 y ET2 del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona, a través del mecanismo I.....	70
29. Energías HOMO y LUMO del rearrreglo de la 4-pentenofenona. ....	89
30. Energías HOMO y LUMO de los ET1 la 4-pentenofenona con diferentes sustituyentes en el grupo fenilo. ....	90
31. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).....	94
32. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo ( <i>p</i> -CH <sub>3</sub> y <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> ) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).....	96
33. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo ( <i>p</i> -NH <sub>2</sub> y <i>p</i> -Cl) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).....	97
34. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo ( <i>p</i> -CN y <i>p</i> -CF <sub>3</sub> ) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).....	98

35. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo ( <i>m</i> -CH <sub>3</sub> (3') y <i>m</i> -CH <sub>3</sub> (5')) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).....	99
36. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo ( <i>m</i> -NH <sub>2</sub> (3') y <i>m</i> -NH <sub>2</sub> (5')) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).....	100
37. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo ( <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3') y <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).....	101
38. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo ( <i>m</i> -Cl (3') y <i>m</i> -Cl (5')) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).....	102
39. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo ( <i>m</i> -CN (3') y <i>m</i> -CN (5')) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).....	103
40. Descriptores globales del rearreglo de la 4-pentenofenona.....	104
41. Descriptores globales de los ET1 del rearreglo de la 4-pentenofenona con diferentes sustituyentes en el grupo fenilo. ....	106

## LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

### Símbolos con letras latinas

<b>Símbolo</b>	<b>Término</b>
$\%E_v$	Porcentaje de evolución
$A$	Factor exponencial
$C$	Carbono
$E$	Energía
$E_a$	Energía de activación
$f_r$	Función condensada de Fukui
$G$	Energía de Gibbs
$h$	Constante Planck
$H$	Entalpía
$H$	Hidrógeno
$k$	Rapidez de reacción
$k_B$	Constante de Boltzmann
$m$	Meta
$o$	Orto
$O$	Oxígeno
$p$	Para
$R$	Constante de los gases ideales
$S$	Blandura
$S$	Entropía
$S_y$	Sincronicidad
$T$	Temperatura
$W$	Electrofilicidad

### Símbolos con letras griegas

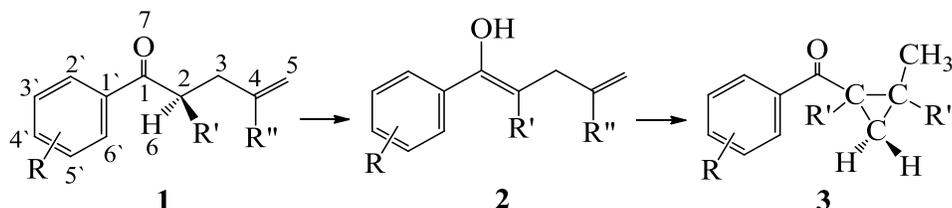
<b>Símbolo</b>	<b>Término</b>
$\eta$	Dureza
$\mu$	Potencial químico
$\rho_{(r)}$	Densidad electrónica
$\delta B_i$	Variación relativa del índice de enlace
$\delta B_{av}$	Valor promedio de evolución
$\chi$	Electronegatividad

## Abreviaturas

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
B88	Becke 1988
DFT	Teoría del funcional de la densidad, por sus siglas en inglés
ET	Estado de transición
Freq	Frecuencias vibracionales
G09W	Gaussian 09 para Windows
GGA	Aproximaciones de gradiente generalizado, por sus siglas en inglés
GTO	Orbital de tipo gaussiano, por sus siglas en inglés
HF	Métodos Hartree-Fock
HOMO	Orbital molecular más alto ocupado, por sus siglas en inglés
HSAB	Principio de Ácidos y Bases Duros y Blandos, por sus siglas en inglés
<i>I</i>	Producto intermedio
IRC	Coordenada intrínseca de reacción, por sus siglas en inglés
LDA	Aproximación de densidad local, por sus siglas en inglés
LR	Largo alcance, por sus siglas en inglés
LUMO	Orbital molecular más bajo desocupado, por sus siglas en inglés
NBO	Orbitales naturales de enlace, por sus siglas en inglés
OA	Orbitales atómicos
OM	Orbital molecular
Opt	Optimización
P	Producto
PMH	Principio de Máxima Dureza, por sus siglas en inglés
QST	Tránsito sincrónico cuadrático, por sus siglas en inglés
R	Reactivo
SEP	Superficie de Energía Potencial
SR	Corto alcance, por sus siglas en inglés
STO	Orbital de tipo Slater, por sus siglas en inglés
TET	Teoría del Estado de Transición

## RESUMEN

Se evaluó el efecto de la sustitución en una serie de 4-pentenofenonas ( $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ ;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $p\text{-CH}_3$ ,  $p\text{-OCH}_3$ ,  $p\text{-NH}_2$ ,  $p\text{-Cl}$ ,  $p\text{-CN}$ ,  $p\text{-CF}_3$ ,  $m\text{-CH}_3$ ,  $m\text{-NH}_2$ ,  $m\text{-Cl}$ ,  $m\text{-OCH}_3$ ,  $m\text{-CN}$ ) sobre el mecanismo de reacción del rearrreglo térmico de las mismas, a través de dos vías: mecanismo I (tautomerización ceto-enólica  $1 \rightleftharpoons 2$  y cierre-apertura del anillo  $2 \rightleftharpoons 3$ ) y mecanismo II (cierre-apertura del anillo  $1 \rightleftharpoons 3$ ).



Utilizando el método DFT, los funcionales (B3LYP, CAM-B3LYP, B3PW91, MPW1PW91, PBEPBE, M06, M06HF, M062X y wB97XD), y los conjuntos de base 6-31G(d,p) y 6-31++G(d,p); se realizó la optimización de las estructuras de reactivo (R), producto (P) y estado de transición (ET); determinación de los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación; análisis de los cambios estructurales a lo largo de la reacción por medio de cálculos de IRC; análisis frecuencial; análisis de evolución de los órdenes de enlace, cálculos de NBO; e índices de reactividad global. De los resultados calculados, se obtuvo una descripción detallada y razonable de la ruta mecanística, y su relación con otros reordenamientos térmicos intramoleculares. Se determinó que la ruta mecanística de reacción más viable es el mecanismo I, donde el paso lento corresponde a la enolización. En este sentido, adicionalmente, se estudió el cambio producido en el mismo por la sustitución en las posiciones C2 y C4 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{CN}$ ), concluyendo que el grupo fenilo presente en las 4-pentenofenonas evaluadas atrae densidad electrónica del carbono alfa ( $\text{C}\alpha$ ) adyacente al carbono carbonilo, facilitando la migración de un protón enlazado al  $\text{C}\alpha$ ; asimismo, que existe una localización de cargas electrónicas parciales, en los átomos involucrados en la formación de los estados de transición de cuatro y seis miembros, por los que transcurre la reacción.

## INTRODUCCIÓN

La química computacional posibilita predecir un número significativo de propiedades moleculares en sistemas químicos, que de forma experimental no podrían lograrse. Con el uso de una amplia gama de técnicas, que están en constante desarrollo, intenta explicar cuáles son los mecanismos a través de los que procede una reacción, partiendo de la información obtenida de estudios cinéticos y/o termodinámicos que permitan indagar en la mecánica de la misma. Basándose en las diferencias de energía existentes entre los distintos estados que se puedan generar en una reacción, y considerando procesos de intercambio y correlación de energía (1, 2); resuelve el problema a nivel microscópico utilizando las ecuaciones proporcionadas por la mecánica cuántica (caracteriza la estructura electrónica de átomos y moléculas) y la mecánica estadística (procura la obtención de propiedades macroscópicas a partir de los constituyentes microscópicos) (2).

Existen varios métodos computacionales que facilitan el estudio de las propiedades moleculares, entre los que destacan: mecánica molecular, semiempíricos, *ab-initio* y teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés). El método DFT es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, donde el funcional de la energía es minimizado con respecto a la densidad electrónica ( $\rho(r)$ ). Se basa fundamentalmente en la estrategia de introducir la correlación electrónica usando funcionales (funciones de funciones); haciendo uso de los teoremas propuestos por Hohenberg-Kohn (1964) (1), específicamente:

- “Toda observable de un sistema mecánico cuántico estacionario es determinada por la  $\rho(r)$  del estado base”, es decir, se encuentra la energía del sistema como una función de la densidad, sin referencia a la función de onda.
- “La densidad exacta para el estado base de un sistema con un potencial particular externo puede encontrarse por la minimización del funcional de energía”, en otras palabras, es posible encontrar la densidad exacta pero no es posible aplicarlo directamente de forma práctica (3).

Teoremas que permiten demostrar la existencia de un funcional universal, mediante la determinación de la energía del estado fundamental y  $\rho(r)$  (1); así como, la coexistencia de descriptores de reactividad química globales (reactividad del sistema) a través de un conjunto de propiedades electrónicas que pueden ser estudiadas computacionalmente (4). Dentro de los descriptores globales se encuentran:

- **Potencial químico ( $\mu$ ):** energía electrónica que permite medir la tendencia de escape de los electrones ( $e^-$ ) de un sistema en equilibrio, de manera que los  $e^-$  fluyen desde regiones de alto  $\mu$  a bajos, lo cual ocurre hasta que el  $\mu$  es constante; y a su vez la facilidad que existe de intercambio de  $\rho(r)$  de un medio con los alrededores en estado fundamental (5).
- **Electronegatividad ( $\chi$ ):** representa la tendencia de una determinada especie a atraer un  $e^-$  externo, lo cual en átomos enlazados entre sí (formación de moléculas) determina el grado de control de los  $e^-$  en la molécula por parte de los mismos, es decir, la influencia que adquieren los  $e^-$  de núcleos atómicos de un átomo sobre otro u otros (6).
- **Dureza ( $\eta$ ):** describe la resistencia impuesta por una molécula a un cambio en su distribución electrónica; por lo que, está relacionada con la disminución de reactividad química.
- **Blandura ( $S$ ):** propiedad recíproca a la dureza, lo cual genera que este asociada con el incremento de reactividad química y representada por la facilidad que posea una especie química para modificar su nube electrónica.
- **Electrofilicidad ( $W$ ):** constituye una medida de la estabilización energética de un sistema cuando se satura de  $e^-$  proveniente de los alrededores; así como, un indicativo de la estabilización que adquiere una especie química cuando recibe  $\rho(r)$ , la cual permite una clasificación cuantitativa del carácter electrofílico global de una molécula dentro de una escala relativa (5, 6).

A nivel computacional la evaluación de las propiedades de las especies químicas es compleja; razón por la que se han desarrollado una variedad de funcionales

fundamentados en aproximaciones en torno a energías de intercambio y correlación; para mejorar lo más posible los resultados a obtener (1). Los funcionales comúnmente utilizados son:

- **Aproximación de densidad local (LDA, por sus siglas en inglés):** considera que en cada punto la energía de intercambio y correlación depende solo de la  $\rho(r)$  en dicho punto. Se utiliza por lo general en métodos *ab-initio* por arrojar buenos resultados para un considerable número de propiedades electrónicas.
- **Aproximaciones de gradiente generalizado (GGA, por sus siglas en inglés):** en este caso se considera que la energía de intercambio y correlación no solo depende de la  $\rho(r)$  en un punto, sino también, que depende del gradiente (primera derivada) de la densidad. Con este funcional se obtienen buenos resultados en cálculos de energías del estado fundamental y geometrías moleculares. Al igual que la LDA, es más apropiado para métodos *ab-initio*.
- **Híbridos:** estos funcionales mezclan una porción de la energía de intercambio obtenida por la teoría de Hartree-Fock (HF), con las de intercambio y correlación obtenidos por otros métodos (empíricos, LDA y/o GGA); mejorando considerablemente los resultados de propiedades como frecuencias de vibración y longitudes de enlace (9).

Estos últimos son los de primera elección al realizar estudios computacionales, empleando el método DFT, debido a que optiman significativamente los resultados de las fuerzas de dispersión, una de las mayores deficiencias de dicho método. Dentro de los funcionales híbridos de mayor uso se encuentran:

- **B3LYP** (combinación de tres parámetros de Becke con el funcional de Lee, Yang y Parr): funcional de intercambio y correlación que solo presenta correcciones de energía de intercambio local, donde se tienen 20 % HF y 72 % de Becke 1988 (B88), la cual genera geometrías, propiedades espectroscópicas y energías termoquímicas razonablemente precisas (4, 9-11).
- **CAM-B3LYP** (mismo funcional anterior pero combinado con el método de Coulomb Atenuado): este funcional presenta correcciones de intercambio a largo

(LR) y corto (SR) alcance locales, siendo LR = 65 % HF, 35 % B88, y SR = 19 % HF, 81 % B88. Genera flexibilidad a las interacciones a largo alcance que se puedan dar. El tiempo de cálculo computacional es mayor que con el B3LYP (4, 10, 11).

- **B3PW91** (combinación de tres parámetros de Becke con funcional que combina los funcionales de intercambio y correlación de Perdew-Wang de 1991): (al igual que el B3LYP presenta correcciones de energía de intercambio local de 20 % HF y 72 % B88, por lo que solo difiere en la energía de correlación utilizada) la combinación de dicho funcional con partes fundamentadas en la función de onda, como el intercambio HF, y ajustando una serie de parámetros a datos termodinámicos de moléculas; permite la obtención de geometrías y energías termoquímicas razonablemente precisas.
- **MPW1PW91** (funcional de correlación de Perdew-Wang de 1991, modificado por Adamo y Barone): (utiliza 25 % de la hibridación de la energía de intercambio de HF) permite la obtención de resultados exitosos para interacciones covalentes y no covalentes, dado que genera estructuras moleculares, frecuencias vibracionales y energías de enlace totales notables; por lo que una de las características particulares de este funcional es que permite eficazmente la predicción del ordenamiento energético de complejos de alto y bajo giro (11, 12).
- **PBEPBE** (funcional de Perdew, Burke y Ernzerhof): (presenta corrección de energía de intercambio de 25 % HF al igual que el MPW1PW91, pero difiere en la energía de correlación utilizada) proporciona geometrías moleculares, energías de excitación electrónicas, longitudes de enlace y frecuencias de vibración considerablemente precisas.
- **M06, M06HF y M062X** (funcionales híbridos de Truhlar y Zhao): el M06 (utiliza 27 % de la hibridación de la energía de intercambio y correlación de HF), es utilizado para el estudio de reacciones donde se rompen enlaces metálicos y orgánicos, generando buena precisión al superar la limitación de la energía de correlación y la altura de la barrera de activación; el M06HF (utiliza 100 % de la

hibridación de la energía de intercambio y correlación de HF) para evitar errores de autointeracción a largo alcance y corroborar rutas mecánicas; y el M062X (utiliza 54 % de la hibridación de la energía de intercambio y correlación de HF) para predecir valencias, energías de excitación electrónica e interacciones no covalentes; de forma precisa. Dichos funcionales no son uno de los primeros que se seleccionan para barridos en análisis de estructuras química, dado que el tiempo de cálculo con los mismos es mayor que con otros (9-11).

- **wB97xD** (funcional híbrido con rango separado de Head-Gordon y cols.): (presenta correcciones de intercambio a largo y corto alcance, donde LR utiliza 100 % y SR 22 % de la energía de HF; además de esto presenta correcciones semiempíricas de dispersión molecular) genera rendimientos satisfactorios en parámetros termodinámicos, cinéticos y de interacciones no covalente, al disminuir totalmente cualquier error de interacción electrón-electrón a largo alcance que pudiera existir (9-13).

La combinación de los funcionales con funciones base o *Basis Sets* (definen la forma y el tamaño de los orbitales atómicos, OA); mejora la exactitud de los resultados obtenidos con el método DFT, debido a que las funciones base generan que los OA se expresen como una combinación lineal de funciones. Las más precisas son las denotadas como orbitales de tipo Slater (STO, por sus siglas en inglés), difíciles de manejar computacionalmente; por lo que habitualmente se utilizan combinaciones de varias de tipo gaussianas (GTO, por sus siglas en inglés) por cada STO, cuyas integrales son más fáciles de resolver. Aunque existen múltiples funciones base compuestas por GTO, no todas sirven para un mismo fin, puesto que no todos los orbitales tienen la misma forma. Hoy en día existen conjuntos doble-, triple-, cuádruple-zeta, entre otros, que aumentan el número de ecuaciones con la que se describe un orbital; y que son optimizadas dependiendo de las especies a estudiar. Con la incorporación de funciones de polarización representadas por un asterisco (\*) y difusas por el símbolo más (+), es posible la obtención de una excelente descripción de las propiedades moleculares (9).

Las funciones de polarización añaden flexibilidad al conjunto de funciones base, permitiendo una mayor asimetría del orbital, al adicionarse una simetría superior a la precisada por la base mínima de un átomo, es decir, si la evaluación es sobre átomos de hidrógeno cuyo orbital es de tipo  $s$  se evaluarían con los de tipo  $p$ , o si son para Li-F con los de tipo  $d$ . Las funciones difusas consideran las interacciones de los aniones y los enlaces débiles, ya que ciertas configuraciones excitadas juegan un papel importante en la descripción de muchas moléculas (6, 9).

Una de las notaciones para representar conjuntos de funciones base es la de valencia fraccionada de Pople y cols., tal como  $n$ - $ij$ G (conjunto doble-zeta, figura 1), a las cuales se le puede adicionar si es necesario tantas funciones de polarización y difusas, como sean precisas, después de la G (6, 14).

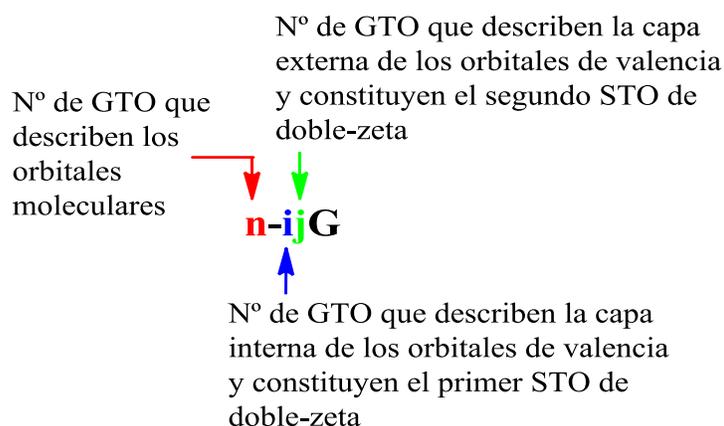


Figura 1. Ejemplo de notación de Pople y cols. para conjuntos doble-zeta.

Algunos ejemplos de estas funciones base de valencia doble-zeta comúnmente utilizadas son las 6-31G(d,p) o 6-31G\*\*, que indican que cada orbital molecular (OM) HOMO (orbital molecular más alto ocupado) y LUMO (orbital molecular más bajo desocupado) están representados por una contracción de seis gaussianas primitivas, donde cada OM lo está por tres funciones, dos que son contracción de tres gaussianas primitivas y otra una gaussianas primitiva, que permite añadir funciones de polarización para todos los átomos; así como las 6-31++G(d,p) o 6-31++G\*\*, consideradas igual a las anteriores, y

al adicionarle (++) se estima la adición de funciones difusas como sean necesarias para todos los átomos incluido los de hidrógeno (15). De modo que a través de su uso y una serie de cálculos computacionales específicos, se intenta explicar lo que ocurre intrínsecamente en una reacción, principalmente:

- **Optimización (Opt):** procedimiento que trata de encontrar el mínimo de energía de una molécula, calculando la energía de la estructura inicial y realizando pequeños cambios en la geometría hasta alcanzar un mínimo que necesariamente no es global. El mismo no tiene libertad suficiente como para realizar grandes cambios conformacionales. De este cálculo se obtienen, entre otros: las coordenadas de la molécula, los ángulos y las distancias de enlace optimizadas, y las energías de los orbitales HOMO y LUMO (9).
- **Tránsito sincrónico cuadrático (QST, por sus siglas en inglés):** método de optimización que permite encontrar el estado de transición (ET) de una especie; por interpolación entre reactivos y productos como punto de partida (QST2), el cual en ocasiones no es suficiente y es necesario la inserción de una estructura aproximada a un ET a la interpolación anterior (QST3), que oriente a la aproximación cuadrática. El orden de los átomos en cada una de las especificaciones moleculares debe ser el mismo (16).
- **Frecuencias vibracionales (Freq):** permite obtener las frecuencias de vibración de las moléculas e incluso algunas propiedades termodinámicas relativamente precisas y reproducibles, en el mejor de los casos, a conjuntos de datos aproximados a experimentales, como: frecuencias armónicas, constantes de fuerza, entalpía, entropía, energía de Gibbs, entre otros; con el uso de un factor de escalamiento (valor numérico que se introduce para calibrar y mejorar la predicción del funcional/base que se utilice, tabla 1), puesto que en estos tipos de cálculos se pueden generar incertidumbres de dos tipos: aleatorias o sistemáticas (9, 17).
- **Coordenada intrínseca de reacción (IRC, por sus siglas en inglés):** permite el cálculo de la ruta de reacción de mínima energía utilizando la estructura del ET como geometría inicial.

- **Orbitales naturales de enlace (NBO, por sus siglas en inglés):** con este se puede realizar un análisis de los efectos de hibridación sobre la población de la o las moléculas indicadas, que permiten obtener la carga natural de cada átomo, el orden de enlace, entre otros (9).

Tabla 1. Factor de escalamiento por el método DFT con diferentes funcional/base (18-23).

Método	Funcional	Funciones base	
		6-31G(d,p)	6-31++G(d,p)
DFT	B3LYP	0,961	0,964
	CAM-B3LYP	0,943	0,945
	B3PW91	0,958	0,960
	MPW1PW91	0,949	0,952
	PBEPBE	0,986	0,989
	M06	0,980	0,982
	M06HF	0,954	0,957
	M062X	0,950	0,952
	wB97XD	0,949	0,952

Una de las herramientas que sustentan la química computacional es la Teoría del Estado de Transición (TET) o del complejo activado, desarrollada por Eyring E., Polanyi M. y Wigner (1930), que toma en cuenta la naturaleza de las moléculas. Considera que en el proceso de conversión de reactivos a productos, es necesario que los átomos o moléculas reaccionantes se agrupen en una cuasimolécula, llamada estado de transición (ET); que representa un máximo energético en dicho proceso y se encuentra en un tipo especial de equilibrio (cuasi-equilibrio) con las moléculas de reactivo (ecuación 1) (5, 24, 25).



Por lo que la TET elimina entonces la necesidad de realizar trayectorias y solo se requiere del conocimiento de los cambios de energía potencial en la región de los reactivos y del ET por medio de la superficie de energía potencial (SEP) (figura 2) (2).

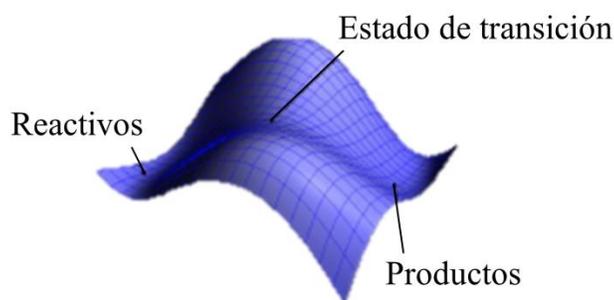


Figura 2. Superficie de energía potencial (SEP).

Basando sus cálculos en la termodinámica estadística y mecánica cuántica, la TET puede ser aplicada a reacciones en fase gaseosa o en solución; de tal forma que pueda explicarse como ocurre el proceso; proporcionando las bases para poder formular la cinética de la reacción sin problema alguno; suponiendo que:

- El sistema reaccionante al pasar del estado inicial al final por la SEP, debe atravesar una región dentro de la trayectoria de reacción, llamada ET, cuya energía potencial corresponde a la energía más alta en esa trayectoria.
- La especie química del ET se encuentra en equilibrio con los reactivos.
- La rapidez de reacción es igual al producto de la concentración de la especie del ET formado a partir de los reactivos y la frecuencia con que esta especie pasa a productos (24).

De tal modo que los parámetros termodinámicos (proporcionan los cambios de energía que acompañan a las reacciones químicas) y cinéticos (facilitan la determinación de la rapidez de reacción de una especie) pueden ser obtenidos fácilmente de forma computacional; permitiendo respaldar resultados experimentales de estudios de reacciones, como las que proceden a través de varias etapas, donde a pesar de que cada una tiene su rapidez propia, la cinética de reacción global está controlada por el paso determinante de la misma (paso más lento); que normalmente se asocia con el punto más alto en el perfil de energía (figura 3), que corresponde al del ET (26). Dentro de estos parámetros se encuentran:

- **Energía de activación ( $E_a$ ):** energía cinética mínima que deben poseer las

moléculas para vencer las repulsiones entre sus nubes electrónicas cuando chocan o barrera que tienen que superar los reactivos para convertirse en los productos de una reacción. La magnitud de la  $E_a$  depende de la energía relativa del ET, por lo que en reacciones con múltiples pasos de reacción esta es más elevada para el paso lento (26, 27).

- **Coefficiente de rapidez de reacción ( $k_{(T)}$ ):** parámetro cinético que permite caracterizar y/o comparar la rapidez de las reacciones químicas. Su valor es único para cada reacción y específico para las condiciones a las cuales se llevan a cabo (5).
- **Energía de Gibbs ( $G$ ):** potencial termodinámico propio de cada molécula, el cual se minimiza cuando estas alcanzan el equilibrio químico; de modo que la variación de energía de Gibbs de activación ( $\Delta G^\ddagger$ ) no es más que la energía necesaria para que un reactante adquiera cierta condición que le permita reaccionar, de modo que cuando es disminuido esto es indicativo de la facilidad de formación del estado de transición (28).
- **Entalpía ( $H$ ):** da cuenta de la energía de los enlaces, incluyendo los efectos de resonancia, energías de solvatación y deformaciones; por lo que la variación de la entalpía de activación ( $\Delta H^\ddagger$ ), proporciona información acerca de la formación o ruptura de enlaces en el ET (5).
- **Entropía ( $S$ ):** describe la libertad de movimiento de un conjunto de átomos o moléculas; es por ello que la variación de entropía de activación ( $\Delta S^\ddagger$ ), suministra información con respecto a la geometría del ET (5, 26).

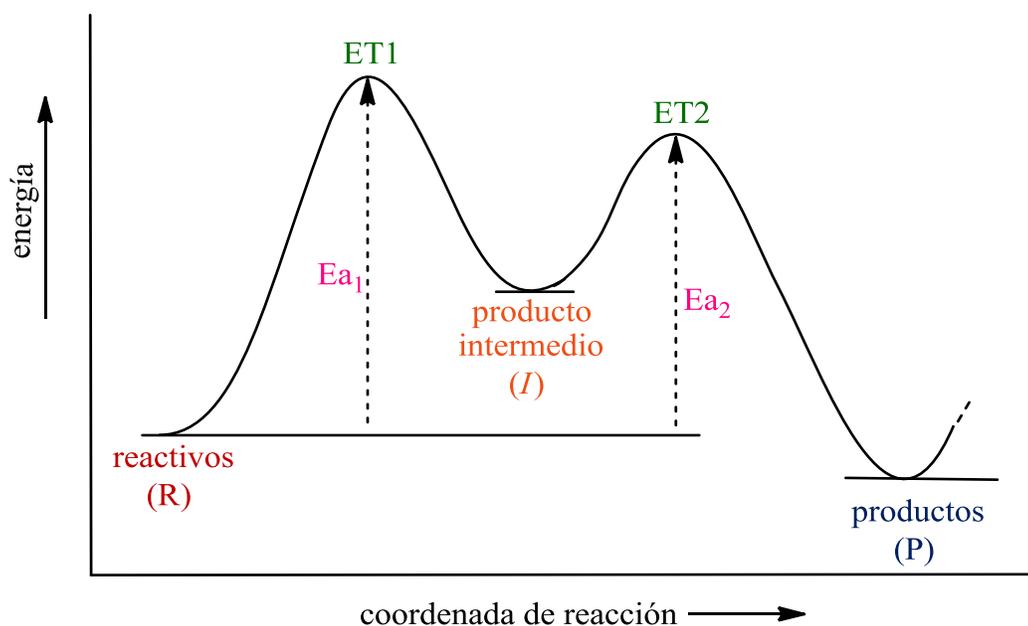


Figura 3. Perfil de energía de reacción.

Por otra parte, los postulados de Ken'ichi Fukui relacionados con los orbitales moleculares son también una herramienta útil en la química computacional; dado que teóricamente plantean que los  $e^-$  del HOMO son equivalentes a los  $e^-$  de valencia de un átomo, y por lo tanto se puede conjeturar que probablemente es quien controla la reacción, y quien genera que las interacciones entre átomos se den más intensamente en los orbitales frontera; lo que explicaría que en reacciones pericíclicas se considere la existencia de un solapamiento entre los orbitales del HOMO y LUMO (29).

Las reacciones pericíclicas son aquellas que transcurren a través de un estado de transición cíclico, siguiendo un mecanismo concertado en el que se forman o rompen uno o más enlaces  $\sigma$ ; dentro de este tipo de reacciones destacan las cicloadiciones, reacciones electrocíclicas y transposiciones sigmatrópicas:

- **Cicloadiciones:** reacciones en la que dos fragmentos moleculares (normalmente dos moléculas diferentes) se combinan para formar un anillo.
- **Reacciones electrocíclicas:** formación de un enlace  $\sigma$  entre los extremos de un sistema lineal de electrones  $\pi$  y también proceso inverso (apertura del anillo).

- **Transposiciones sigmatrópicas:** reacciones en las que un átomo o grupos de átomos, pertenecientes a un sistema con un determinado número de enlaces  $\sigma$ , migran a lo largo de un sistema conjugado de electrones  $\pi$  adyacente al mismo suprafacial o antarafacial (figura 4), a una nueva posición dentro de la molécula mediante un proceso intramolecular no catalizado.

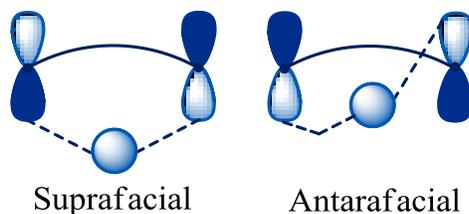


Figura 4. Migración suprafacial y antarafacial.

El orden de reacción de estos reagrupamientos o transposiciones sigmatrópicas, denotados como  $(i, j)$ , término que representa la relación entre las posiciones del enlace  $\sigma$  (componente  $i$ ) y la terminal del sistema  $\pi$  (componente  $j$ ), se ilustra en la figura 5 (30).

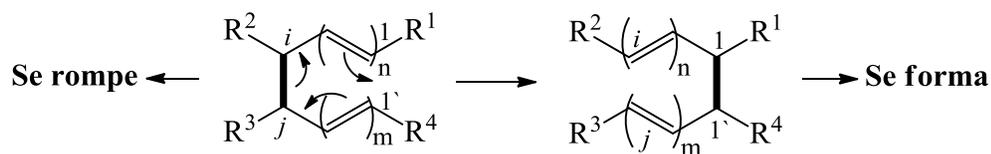


Figura 5. Reagrupamiento sigmatrópico  $(i, j)$ .

Existen múltiples ejemplos de reacciones que sufren transposiciones sigmatrópicas; sin embargo, hay algunas que son particularmente relevantes al estudiarse, como las que se dan con la formación de enolenos o enolatos previos a sufrir reagrupamientos (31). Los enolenos (figura 6), son entidades nucleofílicas ambidentadas, es decir, que presentan dos puntos nucleofílicos (sitios capaces de donar  $e^-$ , los cuales convierten a una especie en una buena base de Lewis) a través de los cuales pueden reaccionar. Uno de ellos es el átomo de C adyacente al carbonilo, y otro el O del grupo carbonilo,

cualidad que los convierte en reactivos de gran interés en síntesis orgánicas. Frente a una fuente de carbono electrófilo, reaccionan formando efectivamente enlaces C-C. Estos pueden existir como dos isómeros geométricos (*Z* y *E*), dependiendo de la estructura del compuesto de partida y de las condiciones de formación del enoleno, ya que en condiciones de control termodinámico predomina el estereoisómero *Z*, el cual es más estable; y en condiciones de control cinético (desprotonación irreversible) la estereoquímica depende de la rapidez de reacción (32).

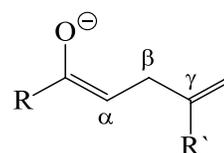


Figura 6. Estructura general de un enoleno.

Un ejemplo de especie química que sufre una transposición sigmatrópica con formación anticipada de enoleno es el rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona (perteneciente a las aril alquil cetonas) para la formación de 1-benzoil-2-metilciclopropano, mostrada en la figura 7, que fue evaluado con una serie de sustituyentes, según lo propuesto por Royston y cols. (33).

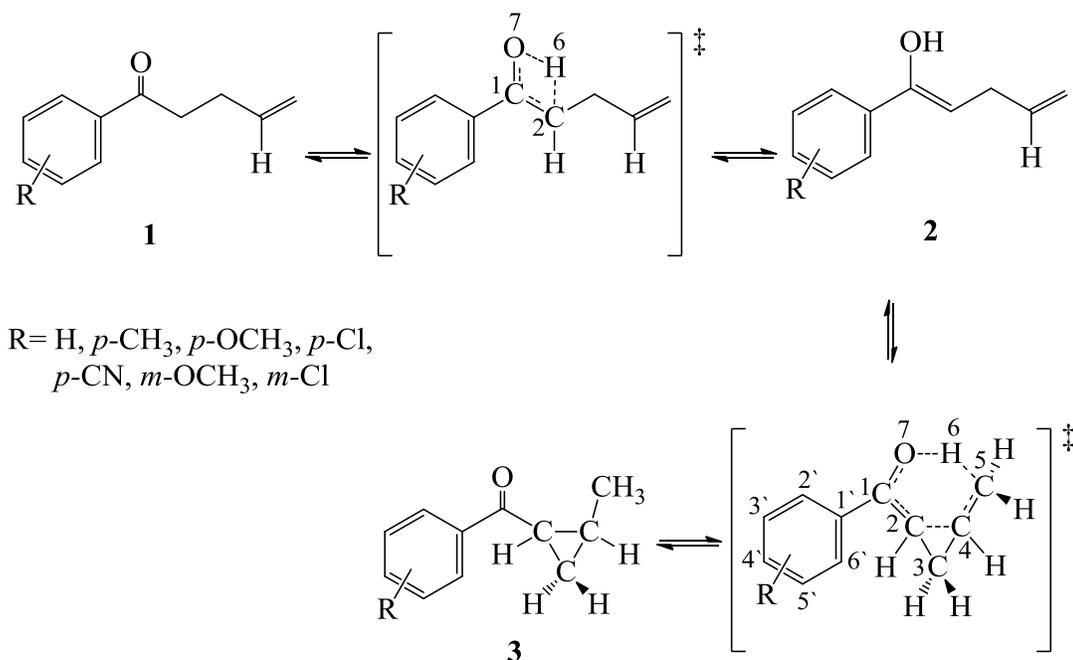


Figura 7. Esquema de reacción del rearrreglo de la 4-pentenofenona.

El mecanismo del rearrreglo térmico de las 4-pentenofenonas sustituidas del cual se conoce que proceden por rearrreglo Oxi-Cope (reordenamiento análogo a los de Cope, en los que la isomerización térmica de 1,5-dien-3-ol conducen a un 1,5-dien-3-ol regioisomérico o compuestos carbonílicos insaturados por una reorganización [3,3]-sigmatrópica) que puede observarse en la figura 8 (33, 34). Es un mecanismo que hoy en día es controversial, por el hecho que no se demuestra exactamente por resultados obtenidos experimentalmente, si el rearrreglo del cierre o apertura del anillo ( $2 \rightleftharpoons 3$ ) y el desplazamiento 1,5-hidrógeno concertado de la especie intermediaria cíclica de seis miembros que se postula para la reacción, tiene una distribución electrónica completamente neutral en la que ningún átomo participante soporta ninguna carga positiva o negativa, total o parcial. Así como, si el paso determinante para la serie es el mismo: la tautomerización ceto-enólica o enolización ( $1 \rightleftharpoons 2$ ) (paso I), o el rearrreglo del cierre o apertura del anillo ( $2 \rightleftharpoons 3$ ) (paso II); ya que los reportes que se tienen de éste no son concluyentes debido a que la rapidez de reacción de ambos pasos compiten; generando que otros investigadores también sugirieran que el reordenamiento

térmico de las 4-petenofenonas procedía a través del cierre o apertura del anillo de forma concertada ( $1 \rightleftharpoons 3$ ), e infirieran que el mecanismo de éste reordenamiento enolenico representa un análogo alifático de la predisposición de los fenoles alílicos responsables del rearrreglo de Claisen atípico (33, 35).

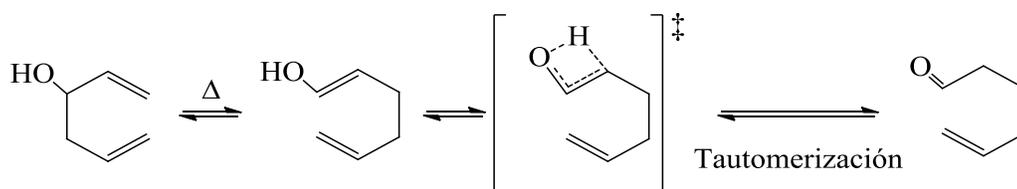


Figura 8. Rearreglo Oxi-Cope.

El rearrreglo de Claisen atípico (figura 9) es aquel que se da a partir de compuestos con átomos de carbono quiral, como el alil aril éter o éter alílico de fenol o naftol, mediante dos procesos consecutivos: un rearrreglo en la posición *orto* de un  $\gamma$ -alquilalil fenil éter a un *o*-( $\alpha$ -alquilalil)-fenol, siempre y cuando en la posición *orto* este enlazado por lo menos un átomo de hidrógeno, seguido por la isomerización de la cadena lateral del fenol que puede formularse como un ET cíclico de tres miembros (33, 36, 37).

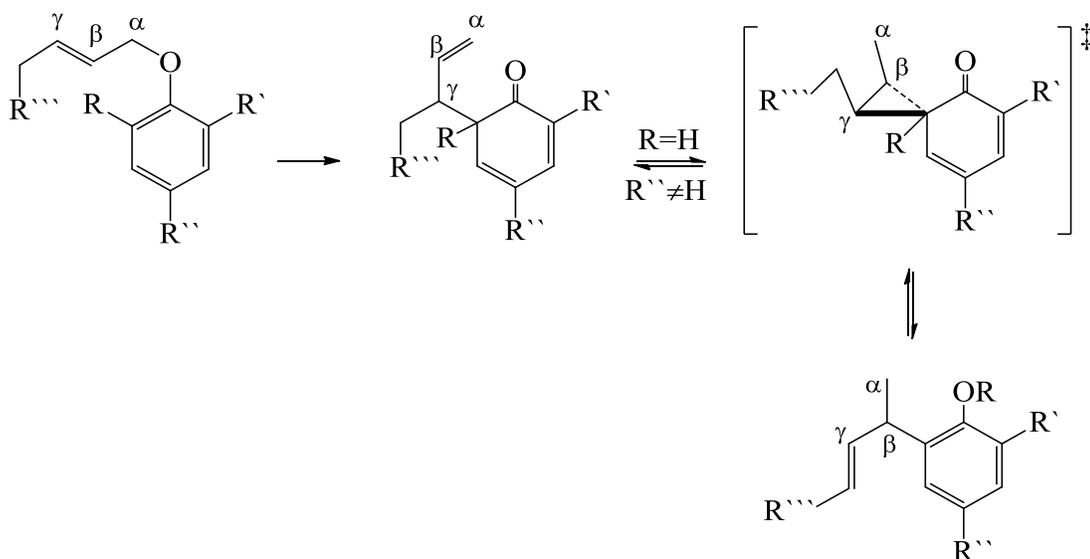


Figura 9. Rearreglo de Claisen atípico de alil aril éter.

Considerando el hecho de no tener un mecanismo concluyente para la reacción del reordenamiento térmico de la 4-pentenofenona; se hizo necesario, plantear el estudio computacional de esta reacción evaluando el efecto de una serie de sustituyentes, para determinar el mecanismo cinética y termodinámicamente más razonable y a la vez poder explicar si existe o no una relación mecanística con el rearreglo de Claisen atípico u otros reordenamientos térmicos intramoleculares.

## METODOLOGÍA

### **Optimización de estructuras**

La optimización de las estructuras o cálculos de estructuras electrónicas de los reactivos (R), productos (P) y estados de transición (ET) se realizaron haciendo uso de la teoría del funcional de la densidad (DFT). Utilizando diferentes funcionales: B3LYP, CAM-B3LYP, B3PW91, MPW1PW91, PBEPBE, M06, M06HF, M062X y wB97xD; con las bases: 6-31G(d,p) y 6-31++G(d,p) mediante los programas computacionales GaussView 5.0 y Gaussian 09 para Windows (G09W). El criterio de convergencia considerado en la matriz densidad fue de  $10^{-9}$  unidades atómicas, el valor para el desplazamiento máximo de 0,0018 Å, y para la fuerza máxima de 0,00045 Hartree/Bohr.

### **Obtención de parámetros cinéticos y termodinámicos de activación**

Las estructuras de los ET se localizaron empleando el método de tránsito sincrónico cuadrático (QST, por sus siglas en inglés), utilizando las estructuras optimizadas de reactivos y productos como puntos de partida, obtenidas a través del análisis normal de los modos vibracionales, y del vector de transición correspondiente asociado con el cambio en la reacción, donde el estado de transición se caracterizó por poseer una frecuencia vibracional negativa (única frecuencia imaginaria), mientras que reactivos y productos por poseer todas sus frecuencias vibracionales positivas. Las estructuras de los ET se confirmaron a través de los cálculos de la coordenada intrínseca de reacción (IRC, por sus siglas en inglés).

Las magnitudes termodinámicas como la entropía, entalpía y energía de Gibbs de activación absolutas ( $S_{(T)}$ ,  $H_{(T)}$ ,  $G_{(T)}$ ), se determinaron a partir de los cálculos de frecuencias; los cuales permitieron obtener la variación de entropía, entalpía y energía de Gibbs de activación entre el ET y el R ( $\Delta S^\ddagger$ ,  $\Delta H^\ddagger$ ,  $\Delta G^\ddagger$ ).

Los cálculos de la constante de rapidez de reacción o coeficiente de rapidez térmica ( $k_{(T)}$ ) para las reacciones en estudio se estimaron con el uso de la Teoría del Estado de

Transición (TET), por medio de la ecuación 2:

$$k_{(T)} = \sigma \left( \frac{k_B T}{h} \right) \left( \frac{1}{C^\circ} \right)^{n-1} e^{(-\Delta G^\ddagger / RT)} \quad [\text{Ec. 2}]$$

donde  $\sigma$  es el coeficiente de transmisión o de probabilidad de descomposición del ET el cual es menor o igual a la unidad;  $T$  es la temperatura de reacción;  $C^\circ$  la concentración estándar (igual a  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ );  $n$  la molecularidad;  $R$ ,  $k_B$  y  $h$  las constantes de los gases ideales, de Boltzmann y de Planck, respectivamente.

La energía de activación ( $Ea$ ) y el logaritmo base diez del factor exponencial ( $\log A$ ), se obtuvieron utilizándose las siguientes relaciones:

$$Ea = \Delta H^\ddagger + nRT \quad [\text{Ec. 3}]$$

$$\log A = \log \left[ \frac{k_B T}{h} \left( \frac{1}{C^\circ} \right)^{n-1} e^n e^{\Delta S^\ddagger / R} \right] \quad [\text{Ec. 4}]$$

Cada uno de los valores obtenidos se analizó y comparó con los experimentales, para poder obtener un método y base computacional capaz de reproducir con mayor precisión estos valores.

### **Análisis de orden de enlace**

Los cálculos de orbitales naturales de enlace (NBO, por sus siglas en inglés) fueron usados para analizar el progreso de la reacción a lo largo de la superficie de energía potencial (38); los cuales se obtuvieron a través de la obtención de los índices de enlaces de Wiberg (39) usándose para los cálculos el programa G09W. Índices que permitieron también la estimación de los órdenes de enlaces a partir de análisis poblacional. Utilizándose el concepto de sincronidad ( $S_y$ ) propuesto por Moyano y cols. (40) se realizó un seguimiento al proceso de formación y rompimiento de enlaces en el mecanismo de la reacción, a través de la siguiente expresión:

$$S_y = 1 - \frac{\left[ \sum_{i=1}^n \frac{|\delta B_i - \delta B_{av}|}{\delta B_{av}} \right]}{2n-2} \quad [\text{Ec. 5}]$$

donde  $n$  es el número de enlaces directamente involucrados en la formación del ET;  $\delta B_i$  la variación relativa del índice de enlace, definido por:

$$\delta B_i = [B_i^{\text{ET}} - B_i^{\text{R}}] / [B_i^{\text{P}} - B_i^{\text{R}}] \quad [\text{Ec. 6}]$$

los superíndices R, ET y P, representan el reactivo, estado de transición y producto, respectivamente. La evolución del enlace, se determinó a partir de  $\delta B_i$  haciendo uso de la siguiente expresión:

$$\%E_v = \delta B_i \times 100 \quad [\text{Ec. 7}]$$

$\delta B_{av}$ : valor promedio de evolución viene dado por:

$$\delta B_{av} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \delta B_i \quad [\text{Ec. 8}]$$

El parámetro  $S_y$  fue usado para explicar si las reacciones procedían de forma sincrónica, donde todos los eventos tienen el mismo progreso a lo largo de la coordenada de reacción ( $S_y = 1$ ) o no sincrónica (asincrónica) ( $0 \leq S_y < 1$ ); el de evolución de enlace ( $\%E_v$ ) como indicativo de cuál coordenada progresa más dentro de la estructura del estado de transición.

### Índices globales de reactividad

El análisis de los índices de reactividad global fue realizado a cada una de las especies participantes en los mecanismos de reacción evaluados para sustentar los resultados obtenidos por la TET a partir de los orbitales moleculares frontera, usándose los programas GaussView 5.0 y G09W como modelador visual y motor de cálculo,

respectivamente. Los parámetros determinados fueron: blandura global ( $S$ ), dureza global ( $\eta$ ), potencial químico electrónico ( $\mu$ ), electronegatividad ( $\chi$ ) y electrofílicidad global ( $W$ ).

La blandura global ( $S$ ), se calculó mediante la ecuación 9, descrita a continuación:

$$S = 1/\eta \quad [\text{Ec. 9}]$$

donde  $\eta$  es la dureza del sistema químico, la cual se determinó a través de la obtención de las propiedades electrónicas: energía del HOMO y LUMO, como se indica en la ecuación 10.

$$\eta = \Delta E/2 = (E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})/2 \quad [\text{Ec. 10}]$$

$\Delta E$  es la brecha energética o *gap* de energía, que permitió caracterizar la estabilidad electrónica, dado que un bajo valor de *gap* significa que los sistemas son más reactivos mientras que un elevado valor más estables.

El potencial químico electrónico ( $\mu$ ), electronegatividad ( $\chi$ ) y electrofílicidad global ( $W$ ), fueron calculados a partir de las ecuaciones 11 y 12.

$$\mu = [(E_{\text{LUMO}} + E_{\text{HOMO}})/2] = -\chi \quad [\text{Ec. 11}]$$

$$W = \mu^2 / 2 \eta \quad [\text{Ec. 12}]$$

Los valores obtenidos, además de sustentar los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación, permitieron, a partir del punto de vista del Principio de Máxima Dureza (PMH, por sus siglas en inglés) propuesto por Ralph Pearson (41) y el Principio de Ácidos y Bases Duros y Blandos (HSAB, por sus siglas en inglés), la determinación de los mecanismos energéticamente desfavorables sin hacerse uso de la TET, así como el

sustento y explicación de todos aquellos resultados que por dicha teoría fueron propicios.

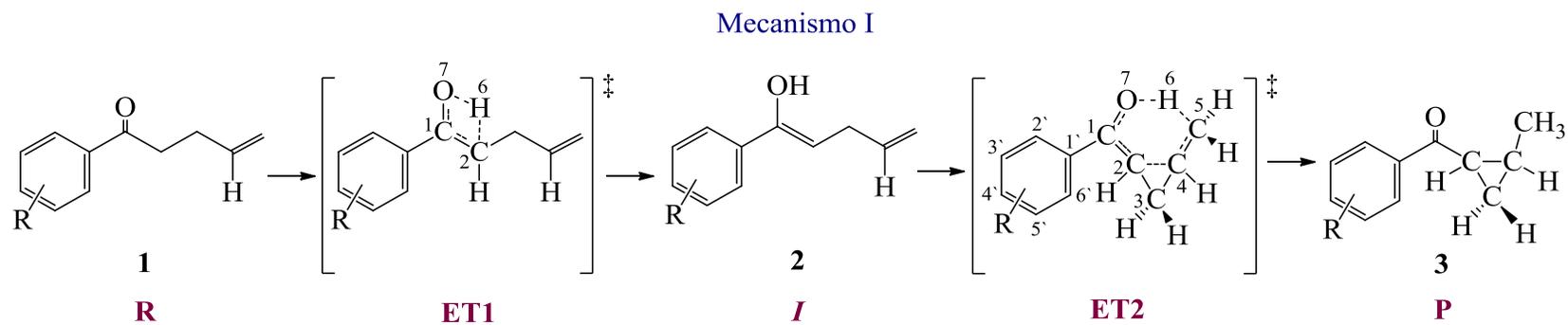
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Parámetros cinéticos y termodinámicos de activación

Los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona ( $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ) en fase gaseosa, fueron determinados utilizando diversos niveles de teoría a través del método del funcional de la densidad por medio de la evaluación de dos vías: mecanismo I (paso I, tautomerización ceto-enólica o enolización  $1 \rightarrow 2$  y paso II, cierre del anillo  $2 \rightarrow 3$ ) y mecanismo II (cierre del anillo  $1 \rightarrow 3$ ), mostrados en la figura 10.

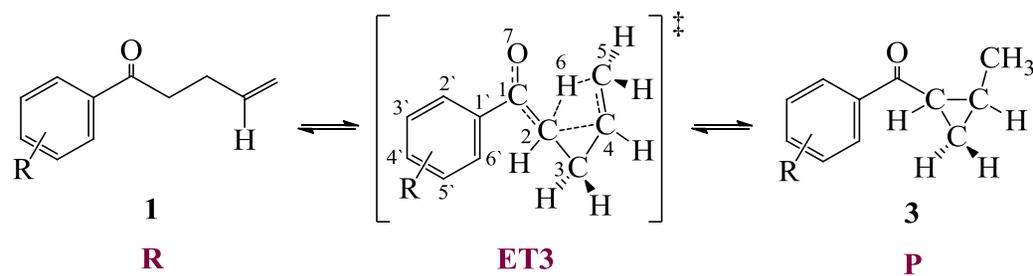
Los resultados obtenidos, para los mecanismos anteriormente mencionados, se muestran en las tablas 2 y 3, respectivamente. Al analizarse los valores mostrados en la tabla 2 se determinó que el paso I (mecanismo I) es el paso lento de la reacción, contrario a lo reportado por Royston y cols. (33), los cuales afirman que para el rearrreglo térmico de una serie de 4-pentenofenonas sustituidas ( $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ ;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $p\text{-CH}_3$ ,  $p\text{-OCH}_3$ ,  $p\text{-Cl}$ ,  $m\text{-OCH}_3$ ,  $m\text{-Cl}$ ) evaluadas a través del mecanismo I el paso lento correspondía al paso II; sin embargo, este resultado concuerda con lo reportado por Tanner (43) quien indicó que el paso II era el más rápido en la mayoría de las series evaluadas. Considerando esta divergencia, Tanner sugirió que la reacción podía proceder en un solo paso (mecanismo II); lo que podemos descartar al compararse los valores de  $E_a$  (tablas 2 y 3), donde las diferencias observadas, sugieren que la vía mecanística más probable para el rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona es el mecanismo I. Determinaciones respaldadas con la observación de los IRC de los mecanismos I y II, reflejados en la figura 11.

En atención a las determinaciones realizadas, se evaluó el efecto de una serie de sustituyentes ( $p\text{-CH}_3$ ,  $p\text{-OCH}_3$ ,  $p\text{-Cl}$ ,  $m\text{-OCH}_3$ ,  $m\text{-Cl}$ ) sobre el grupo fenilo de la 4-pentenofenona a través de las vías mecanísticas propuestas, empleando el funcional/base M062X/6-31G(d,p), seleccionado por arrojar buenos resultados en el estudio de reacciones pericíclicas según lo reportado en la literatura (44-48).



R= H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-NH<sub>2</sub>, *p*-Cl, *p*-CN,  
*p*-CF<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *m*-NH<sub>2</sub>, *m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl, *m*-CN

**Mecanismo II**



R= H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-Cl, *p*-CN,  
*m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl

Figura 10. Mecanismos propuestos para el rearrreglo térmico de una serie de 4-pentenofenonas sustituidas.

Tabla 2. Parámetros cinéticos y termodinámicos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona a través del mecanismo I a 490,15 K y 1 atm.

<b>Paso I</b>					
Funcional/base	$E_a$ (kJ/mol)	log A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/K·mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)
B3LYP/6-31G(d,p)	277,862	12,962	273,787	-9,207	278,295
B3LYP/6-31++G(d,p)	274,111	13,008	270,035	-8,328	274,113
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	286,899	12,966	282,824	-9,140	287,301
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	283,381	12,996	279,306	-8,574	283,507
B3PW91/6-31G(d,p)	270,763	12,952	266,688	-9,404	271,293
B3PW91/6-31++G(d,p)	267,408	12,970	263,332	-9,073	267,777
MPW1PW91/6-31G(d,p)	275,103	12,939	271,028	-9,651	275,756
MPW1PW91/6-31++G(d,p)	271,595	12,979	267,520	-8,893	271,876
PBEPBE/6-31G(d,p)	246,719	12,910	242,643	-10,207	247,642
PBEPBE/6-31++G(d,p)	243,366	12,959	239,291	-9,282	243,838
M06/6-31G(d,p)	275,749	13,080	271,674	-6,950	275,079
M06/6-31++G(d,p)	272,535	13,152	268,460	-5,568	271,188
M06HF/6-31G(d,p)	280,968	13,184	276,893	-4,966	279,327
M06HF/6-31++G(d,p)	270,805	13,025	266,730	-8,005	270,652
M062X/6-31G(d,p)	285,056	13,128	280,981	-6,046	283,940
M062X/6-31++G(d,p)	281,034	13,125	276,959	-6,092	279,944
wB97XD/6-31G(d,p)	285,521	12,870	281,446	-10,969	286,815
wB97XD/6-31++G(d,p)	282,042	12,881	277,967	-10,764	283,239

Continuación...

<b>Paso II</b>					
Funcional/base	$E_a$ (kJ/mol)	log A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/K·mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)
B3LYP/6-31G(d,p)	78,125	10,995	74,050	-46,880	97,012
B3LYP/6-31++G(d,p)	87,120	10,979	83,044	-47,177	106,154
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	86,133	10,936	82,057	-48,010	105,571
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	95,254	10,844	91,178	-49,773	115,554
B3PW91/6-31G(d,p)	66,168	10,935	62,093	-48,022	85,618
B3PW91/6-31++G(d,p)	73,601	10,866	69,526	-49,350	93,699
MPW1PW91/6-31G(d,p)	67,526	10,924	63,450	-48,224	87,069
MPW1PW91/6-31++G(d,p)	75,087	10,794	71,012	-50,731	95,862
PBEPBE/6-31G(d,p)	42,591	10,987	38,516	-47,026	61,550
PBEPBE/6-31++G(d,p)	51,539	11,000	47,464	-46,783	70,382
M06/6-31G(d,p)	71,456	10,999	67,381	-46,804	90,309
M06/6-31++G(d,p)	79,629	10,976	75,554	-47,235	98,690
M06HF/6-31G(d,p)	110,770	10,689	102,360	-44,422	124,118
M06HF/6-31++G(d,p)	106,436	10,516	106,695	-47,725	130,072
M062X/6-31G(d,p)	81,882	10,904	77,807	-48,613	101,620
M062X/6-31++G(d,p)	89,386	10,685	85,310	-52,808	111,174
wB97XD/6-31G(d,p)	79,501	10,891	75,425	-48,872	99,365
wB97XD/6-31++G(d,p)	86,965	10,874	82,890	-49,191	106,984

Tabla 3. Parámetros cinéticos y termodinámicos del rearreglo térmico de la 4-pentenofenona a través del mecanismo II a 490,15 K y 1 atm.

<b>Paso I</b>					
Funcional/base	$E_a$ (kJ/mol)	log A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/K·mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)
B3LYP/6-31G(d,p)	312,926	12,173	308,851	-24,325	320,765
B3LYP/6-31++G(d,p)	304,797	12,353	300,722	-20,880	310,948
CAM-B3LYP/6-31G(d,p)	330,548	12,165	326,473	-24,472	338,461
CAM-B3LYP/6-31++G(d,p)	321,992	12,304	317,916	-21,809	328,602
B3PW91/6-31G(d,p)	295,272	12,115	291,197	-25,435	303,655
B3PW91/6-31++G(d,p)	254,375	11,757	250,299	-32,293	266,118
MPW1PW91/6-31G(d,p)	298,696	12,124	294,620	-25,251	306,989
MPW1PW91/6-31++G(d,p)	259,017	11,750	254,941	-32,427	270,826
PBEPBE/6-31G(d,p)	264,102	12,138	260,027	-24,991	272,267
PBEPBE/6-31++G(d,p)	257,735	12,124	253,660	-25,251	266,029
M06/6-31G(d,p)	303,674	12,201	299,598	-23,789	311,250
M06/6-31++G(d,p)	295,325	12,403	291,249	-19,917	301,006
M062X/6-31G(d,p)	318,547	12,185	314,472	-24,091	326,274
M062X/6-31++G(d,p)	310,886	12,179	306,811	-24,212	318,675
wB97XD/6-31G(d,p)	323,911	12,037	319,836	-26,917	333,018
wB97XD/6-31++G(d,p)	316,221	12,053	312,146	-26,620	325,184

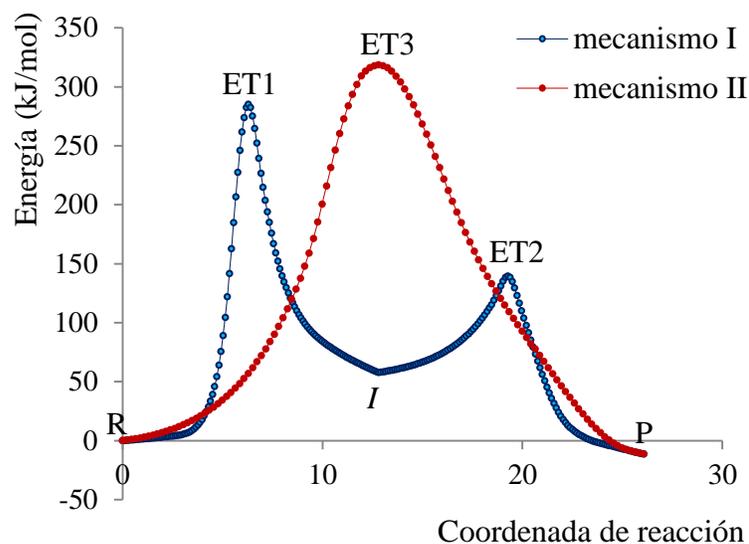


Figura 11. IRC del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona en fase gaseosa a través del mecanismo I y II, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

Los resultados de los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación obtenidos para el rearrreglo térmico de la serie de 4-pentenofenonas sustituidas ( $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ ;  $\text{R} = p\text{-CH}_3, p\text{-OCH}_3, p\text{-Cl}, m\text{-OCH}_3, m\text{-Cl}$ ) en fase gaseosa a través de las dos vías mecanísticas propuestas se muestran en las tablas 4 y 6; en estas se observa que los resultados son muy cercanos a los del caso de la 4-pentenofenona ( $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ) (tablas 2 y 3), lo que sugiere que la naturaleza de los sustituyentes no tiene un efecto significativo en la  $E_a$  y por consiguiente en la rapidez de reacción de la serie evaluada.

En atención a lo anterior, se evaluó la posibilidad de que la reacción del rearrreglo térmico de la serie de 4-pentenofenonas sustituidas ( $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ ;  $\text{R} = p\text{-CH}_3, p\text{-OCH}_3, p\text{-Cl}, m\text{-OCH}_3, m\text{-Cl}$ ) en fase gaseosa a través del mecanismo I y II procediera de forma inversa, en el caso del mecanismo I la ocurrencia de la tautomerización ceto-enólica en el sentido  $1 \leftarrow 2$  y la apertura del anillo  $2 \leftarrow 3$ , y para el mecanismo II la apertura del anillo. Los resultados de los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación obtenidos se muestran en las tablas 5 y 6, respectivamente; los mismos sugieren que bajo el esquema mecanístico propuesto partiendo de las 4-pentenofenonas sustituidas como reactivo, la reacción procede a

través de dos pasos sucesivos (mecanismo I) en el sentido 1→2→3. Determinaciones que concuerdan con lo reportado por Tanko y Drumright (49) los cuales evaluaron la posibilidad de la apertura del anillo del 1-benzoil-2-metilciclopropano y reportaron que los valores obtenidos sugieren que la apertura del mismo es un proceso reversible.

Como se mencionó, los resultados obtenidos no reflejan una marcada diferencia del efecto de los sustituyentes en el grupo fenilo sobre la cinética de reacción de las 4-pentenofenonas en estudio, por lo que se evaluó adicionalmente el efecto con otros sustituyentes (*p*-NH<sub>2</sub>, *p*-CN, *p*-CF<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *m*-NH<sub>2</sub>, *m*-CN) con la finalidad de dar una explicación a este comportamiento. Los valores de los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación para esta evaluación se muestran en la tabla 4, junto con los otros sustituyentes de la reacción del rearrreglo térmico de la serie de 4-pentenofenonas sustituidas (CH<sub>2</sub>CHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CO(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R)); R = H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-NH<sub>2</sub>, *p*-Cl, *p*-CN, *p*-CF<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *m*-NH<sub>2</sub>, *m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl, *m*-CN), al analizarse el efecto de estos se observó que la sustitución en la posición *para* por grupos dadores favorece la ocurrencia de la reacción (CH<sub>3</sub> < OCH<sub>3</sub> < NH<sub>2</sub>), con una moderada disminución de la *E<sub>a</sub>* y, por el contrario, desfavorecida por la presencia de sustituyentes electroattractores (Cl > CN > CF<sub>3</sub>); asimismo, cuando la sustitución se realiza en la posición *meta*, con los grupos dadores (CH<sub>3</sub> < NH<sub>2</sub>) y atractores (OCH<sub>3</sub> > Cl > CN); se produce un efecto similar pero menos significativo. Determinaciones respaldadas con la observación de los IRC de la serie de 4-pentenofenonas sustituidas mostrados en la figura 12.

Es de destacar, que a pesar de que los valores calculados no coinciden exactamente con lo reportado experimental por Royston y cols. (33), la tendencia del efecto sobre la rapidez de reacción obtenido para la serie de 4-pentenofenonas sustituidas (CH<sub>2</sub>CHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CO(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>R)); R = H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-Cl, *m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl) refleja el orden observado. Asimismo, los valores calculados en el presente estudio permitieron determinar y explicar el efecto generado por el sustituyente metoxi (OCH<sub>3</sub>); obteniéndose que en la posición *para* se comporta como un grupo dador y en la posición *meta* como un grupo atractor.

Tabla 4. Parámetros cinéticos y termodinámicos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-NH<sub>2</sub>, *p*-Cl, *p*-CN, *p*-CF<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *m*-NH<sub>2</sub>, *m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl, *m*-CN) a través del mecanismo I a 490,15 K y 1 atm, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

<b>Paso I (directo, 1 → 2)</b>						
Sustituyente (R)	$k_{(T)}$ $10^{-18} (\text{s}^{-1})$	$E_a$ (kJ/mol)	log A ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/K·mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)
<b>H</b>	<b>5,632</b>	<b>285,056</b>	<b>13,128</b>	<b>280,981</b>	<b>-6,046</b>	<b>283,940</b>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	9,309	284,350	13,271	280,275	-3,299	281,892
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	12,147	282,468	13,186	278,392	-4,928	280,808
<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	29,570	278,361	13,135	274,286	-5,912	277,182
<i>p</i> -Cl	3,646	286,204	13,061	282,128	-7,318	285,712
<i>p</i> -CN	2,419	288,322	13,109	284,247	-6,406	287,385
<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	1,445	287,921	12,842	283,845	-11,514	289,485
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (5')	6,104	284,825	13,138	280,750	-5,845	283,612
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (3')	7,551	284,686	13,216	280,611	-4,354	282,745
<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (5')	6,702	284,022	13,093	279,946	-6,703	283,231
<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (3')	4,089	285,421	13,028	281,346	-7,959	285,245
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	1,328	286,595	12,664	282,520	-14,922	289,826
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	1,069	285,999	12,506	281,924	-17,945	290,714
<i>m</i> -Cl (5')	1,067	287,558	12,672	283,483	-14,771	290,719
<i>m</i> -Cl (3')	1,018	287,222	12,615	283,147	-15,851	290,911
<i>m</i> -CN (5')	0,881	288,874	12,728	284,798	-13,687	291,501
<i>m</i> -CN (3')	1,069	288,102	12,908	284,027	-10,245	289,047

Continuación...

<b>Paso II (directo, 2 → 3)</b>						
Sustituyente (R)	$k_{(T)}$ $10^2$ (s <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ/mol)	log A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/K·mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)
<b>H</b>	<b>1,513</b>	<b>81,882</b>	<b>10,904</b>	<b>77,807</b>	<b>-48,613</b>	<b>101,620</b>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	0,576	81,837	10,480	77,762	-56,735	105,553
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	1,172	80,467	10,642	76,392	-53,637	102,662
<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	2,785	80,861	11,061	76,785	-45,619	99,134
<i>p</i> -Cl	2,291	81,711	11,066	77,636	-45,511	99,929
<i>p</i> -CN	1,608	82,228	10,967	78,153	-47,403	101,373
<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	1,174	82,239	10,832	78,164	-49,999	102,654
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (5')	2,657	81,410	11,096	77,335	-44,937	99,325
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (3')	0,398	81,990	10,335	77,914	-59,503	107,063
<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (5')	2,386	82,242	11,140	78,166	-44,095	99,764
<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (3')	0,831	81,604	10,614	77,528	-54,169	104,062
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	0,939	81,346	10,640	77,271	-53,671	103,563
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	2,610	84,115	10,995	76,040	-46,875	99,399
<i>m</i> -Cl (5')	0,716	81,845	10,575	77,770	-54,918	104,671
<i>m</i> -Cl (3')	2,610	81,278	11,076	77,203	-45,318	99,399
<i>m</i> -CN (5')	1,029	81,806	10,728	77,731	-51,979	103,190
<i>m</i> -CN (3')	2,805	81,738	11,157	77,662	-43,777	99,105

Tabla 5. Parámetros cinéticos y termodinámicos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-Cl, *p*-CN, *m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl) a través del mecanismo I (inverso, 3→2→1) a 490,15 K y 1 atm, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

<b>Paso II (inverso, 3 → 2)</b>						
Sustituyente (R)	$k_{(T)}$ $10^{-6}$ (s <sup>-1</sup> )	<i>Ea</i> (kJ/mol)	log A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/K·mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)
<b>H</b>	<b>133,503</b>	<b>150,817</b>	<b>12,196</b>	<b>146,742</b>	<b>-23,877</b>	<b>158,433</b>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	44,768	151,922	11,840	147,847	-30,702	162,886
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	73,662	153,611	12,236	149,553	-23,120	160,857
<i>p</i> -Cl	118,122	149,840	12,039	145,765	-26,879	158,932
<i>p</i> -CN	275,940	146,362	12,037	142,286	-26,925	155,474
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	220,804	149,814	12,308	145,739	-21,729	156,383
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	87,263	150,996	12,031	146,920	-27,042	160,166
<i>m</i> -Cl (5')	256,235	148,207	12,202	144,132	-23,777	155,776
<i>m</i> -Cl (3')	202,151	148,454	12,125	144,379	-25,238	156,742
<b>Paso I (inverso, 2 → 1)</b>						
Sustituyente (R)	$k_{(T)}$ $10^{-13}$ (s <sup>-1</sup> )	<i>Ea</i> (kJ/mol)	log A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/K·mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)
<b>H</b>	<b>42,321</b>	<b>227,369</b>	<b>12,856</b>	<b>223,294</b>	<b>-11,250</b>	<b>228,802</b>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	33,908	225,313	12,541	221,238	-17,283	229,705
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	113,113	220,228	12,522	216,152	-17,643	224,795
<i>p</i> -Cl	30,469	229,876	12,980	225,801	-8,863	230,141
<i>p</i> -CN	5,221	236,802	12,953	232,727	-9,391	237,329
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	12,843	228,603	12,469	224,528	-18,648	233,662
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	66,957	226,009	12,910	221,934	-10,212	226,932
<i>m</i> -Cl (5')	5,777	232,452	12,533	228,376	-17,432	236,917
<i>m</i> -Cl (3')	18,446	231,772	12,964	227,696	-9,169	232,186

Tabla 6. Parámetros cinéticos y termodinámicos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-Cl, *p*-CN, *m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl) a través del mecanismo II a 490,15 K y 1 atm, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

<b>Directo (1 → 3)</b>						
Sustituyente (R)	$k_{(T)}$ $10^{-22}$ (s <sup>-1</sup> )	<i>Ea</i> (kJ/mol)	log A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/K·mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)
<b>H</b>	<b>1,735</b>	<b>318,547</b>	<b>12,185</b>	<b>314,472</b>	<b>-24,091</b>	<b>326,274</b>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	1,300	315,951	12,267	311,875	-22,517	327,450
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	0,806	322,417	12,264	318,342	-22,575	329,398
<i>p</i> -Cl	2,569	315,336	12,013	311,261	-27,377	324,674
<i>p</i> -CN	11,995	309,143	12,022	305,067	-27,210	318,394
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	0,584	319,353	11,797	315,278	-31,514	330,713
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	0,283	319,550	11,504	315,475	-37,137	333,667
<i>m</i> -Cl (5')	1,524	314,123	11,657	310,048	-34,206	326,801
<i>m</i> -Cl (3')	2,166	313,496	11,742	309,420	-32,565	325,370
<b>Inverso (3 → 1)</b>						
Sustituyente (R)	$k_{(T)}$ $10^{-22}$ (s <sup>-1</sup> )	<i>Ea</i> (kJ/mol)	log A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/K·mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)
<b>H</b>	<b>1,147</b>	<b>329,795</b>	<b>13,205</b>	<b>325,720</b>	<b>-4,568</b>	<b>327,959</b>
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	1,122	331,383	13,364	327,308	-1,516	328,051
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	0,474	333,324	13,196	329,248	-4,727	331,561
<i>p</i> -Cl	1,083	327,143	12,897	323,068	-10,463	328,195
<i>p</i> -CN	4,419	321,761	12,934	317,686	-9,755	322,464
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	1,327	329,826	13,273	325,751	-3,270	327,366
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	0,088	330,443	12,940	326,368	-9,634	338,403
<i>m</i> -Cl (5')	2,964	325,376	13,146	321,301	-5,698	324,092
<i>m</i> -Cl (3')	3,067	325,221	13,144	321,146	-5,732	323,953

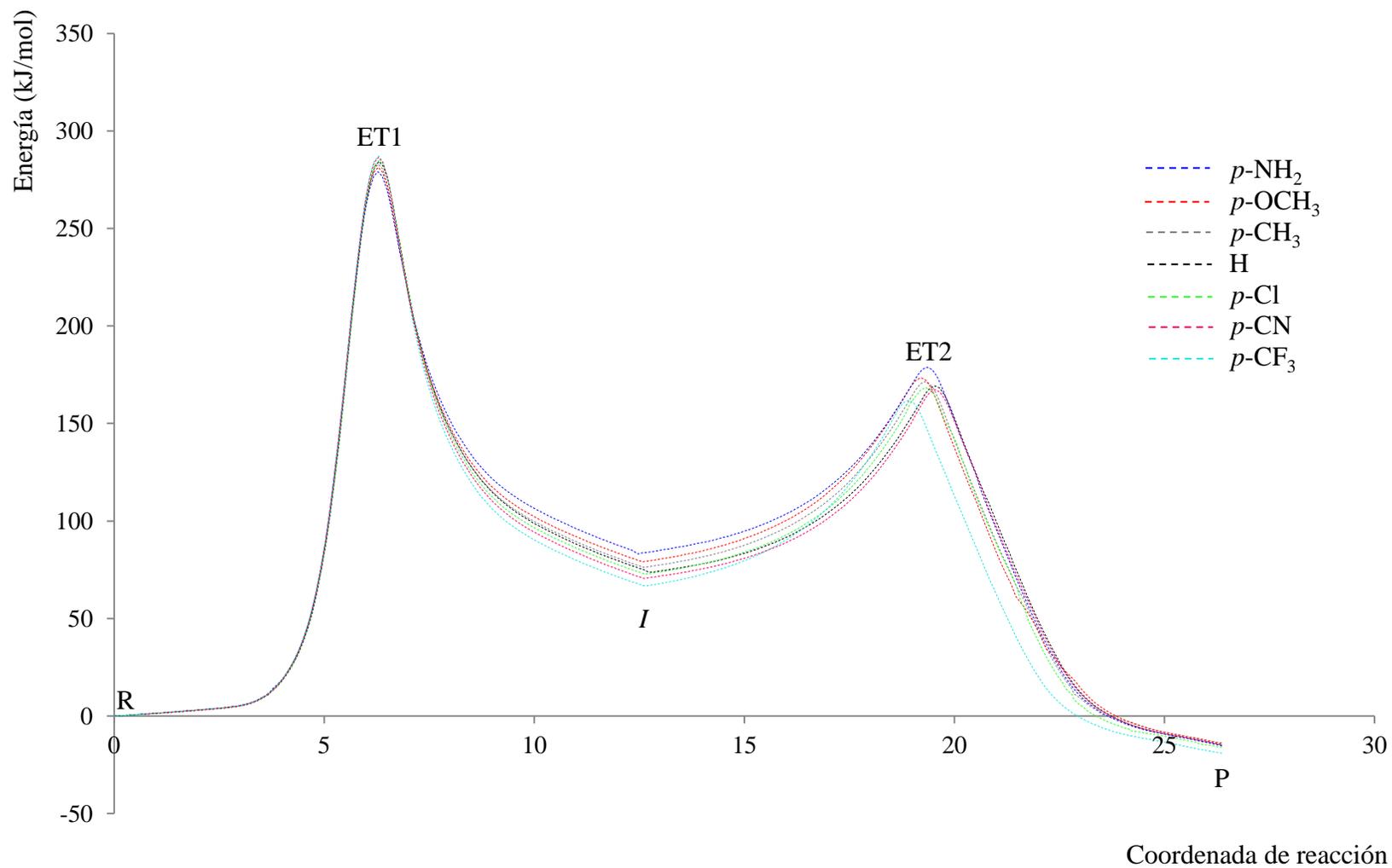
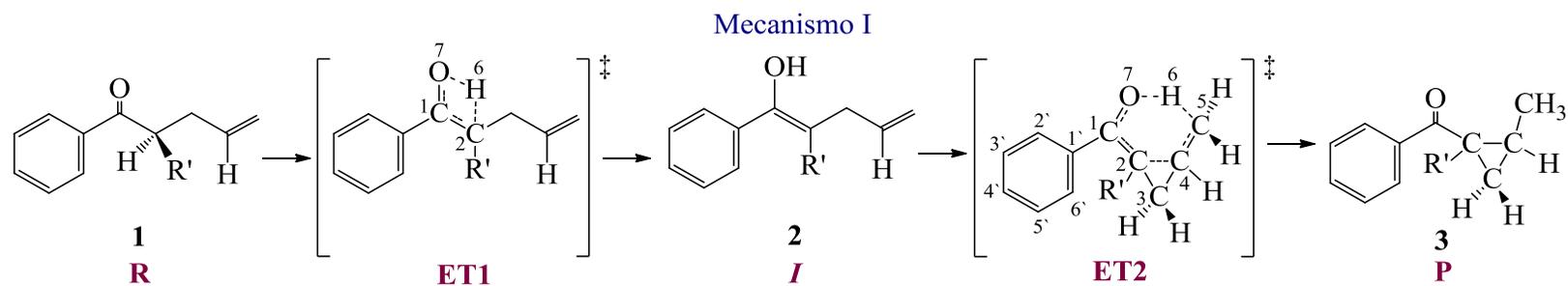


Figura 12. IRC del rearreglo térmico de la serie de 4-pentenofenonas sustituidas ( $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ ; R =  $p\text{-CH}_3$ ,  $p\text{-OCH}_3$ ,  $p\text{-NH}_2$ ,  $p\text{-Cl}$ ,  $p\text{-CN}$ ,  $p\text{-CF}_3$ ) en fase gaseosa, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

A fin de evaluar la importancia del efecto de los sustituyentes sobre el comportamiento cinético de las 4-pentenofenonas, se estudió la sustitución sobre una posición más cercana a una zona considerada centro de reacción, es decir, en C2 ( $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CHR}'\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ) y C4 ( $\text{CH}_2\text{CR}''\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ); con  $\text{R}'$  o  $\text{R}'' = \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{Cl}, \text{CN}$ , a través del mecanismo I, mostrados en las figuras 13 y 14, respectivamente.

Los resultados de los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación obtenidos para el rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona sustituida en las posiciones C2 y C4, se muestran en las tablas 7 y 8; donde efectivamente se observa un efecto significativo sobre los mismos. Cuando la sustitución ocurre en la posición C2 por grupos dadores ( $\text{CH}_3 < \text{NH}_2$ ) y atractores ( $\text{Cl} < \text{CN}$ ) la reacción se ve favorecida apreciablemente, más pronunciado con la sustitución de grupos atractores en el paso I (tautomerización ceto-enólica o enolización  $1 \rightarrow 2$ ); por otro lado, cuando la sustitución se realiza en C4 la reacción se ve desfavorecida tanto con grupos dadores como atractores, menos afectada con la sustitución de grupos dadores en el paso II (cierre del anillo,  $2 \rightarrow 3$ ).

Los resultados obtenidos sugieren que el grupo fenilo presente en las 4-pentenofenonas evaluadas atrae densidad electrónica del carbono alfa ( $\text{C}\alpha$ ) adyacente al carbono carbonilo, lo que dificulta la migración de un protón enlazado al  $\text{C}\alpha$ ; cuando el grupo fenilo esta sustituido por sustituyentes dadores en la posición *para*, resulta más fácil la migración de un protón enlazado al  $\text{C}\alpha$  y cuando esta sustituido en C2 por grupos atractores la reacción se favorece en mayor medida. Lo que indica, que existe una localización de cargas electrónicas totales o parciales en los átomos involucrados en los estados de transición por los que atraviesa la reacción.

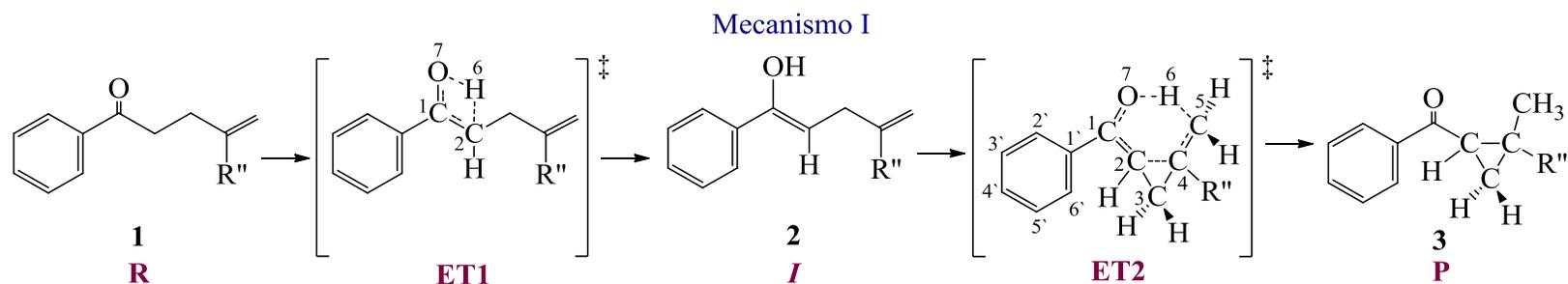


R' = H, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, Cl, CN

Figura 13. Mecanismo I para el rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona evaluada con sustituyente en C2.

Tabla 7. Parámetros cinéticos y termodinámicos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C2 (H, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, Cl y CN) a través del mecanismo I a 490,15 K y 1 atm, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

<b>Paso I</b>						
Sustituyente en C2	$k_{(T)}$ $10^{-18}$ (s <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ/mol)	log A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/K·mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)
<b>H</b>	<b>5,632</b>	<b>285,056</b>	<b>13,128</b>	<b>280,981</b>	<b>-6,046</b>	<b>283,940</b>
CH <sub>3</sub>	24,817	278,878	13,114	274,803	-6,314	277,896
NH <sub>2</sub>	322,966	268,797	13,153	264,721	-5,552	267,439
Cl	502,126	266,455	13,096	262,379	-6,653	265,640
CN	280953,000	241,712	13,207	237,637	-4,530	239,855
<b>Paso II</b>						
Sustituyente en C2	$k_{(T)}$ $10^2$ (s <sup>-1</sup> )	$E_a$ (kJ/mol)	log A (s <sup>-1</sup> )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/K·mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)
<b>H</b>	<b>1,513</b>	<b>81,882</b>	<b>10,904</b>	<b>77,807</b>	<b>-48,613</b>	<b>101,620</b>
CH <sub>3</sub>	1,486	82,050	10,914	77,975	-48,424	101,693
NH <sub>2</sub>	1,548	82,273	10,955	78,198	-47,633	101,528
Cl	1,545	82,407	10,969	78,332	-47,374	101,536
CN	1,175	84,901	11,116	80,826	-44,560	102,652



R'' = H, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, Cl, CN

Figura 14. Mecanismo I para el rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona evaluada con sustituyente en C4.

Tabla 8. Parámetros cinéticos y termodinámicos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C4 (H, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, Cl y CN) a través del mecanismo I a 490,15 K y 1 atm, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

<b>Paso I</b>						
Sustituyente en C4	$k_{(T)}$ $10^{-18} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E_a$ (kJ/mol)	log A ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/K·mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)
<b>H</b>	<b>5,632</b>	<b>285,056</b>	<b>13,128</b>	<b>280,981</b>	<b>-6,046</b>	<b>283,940</b>
CH <sub>3</sub>	6,515	281,950	12,860	277,875	-11,174	283,346
NH <sub>2</sub>	1,736	285,981	12,715	281,905	-13,950	288,737
Cl	2,143	285,424	12,747	281,348	-13,331	287,878
CN	4,339	284,143	12,917	280,067	-10,078	285,003
<b>Paso II</b>						
Sustituyente en C4	$k_{(T)}$ $10^2 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$E_a$ (kJ/mol)	log A ( $\text{s}^{-1}$ )	$\Delta H^\ddagger$ (kJ/mol)	$\Delta S^\ddagger$ (J/K·mol)	$\Delta G^\ddagger$ (kJ/mol)
<b>H</b>	<b>1,5131</b>	<b>81,882</b>	<b>10,904</b>	<b>77,807</b>	<b>-48,613</b>	<b>101,620</b>
CH <sub>3</sub>	0,509	87,151	10,992	83,076	-46,921	106,062
NH <sub>2</sub>	0,184	91,444	11,009	87,369	-46,607	110,200
Cl	0,029	104,343	11,585	100,268	-35,579	117,696
CN	0,184	91,444	11,009	87,369	-46,607	110,200

### Mecanismo de reacción, estado de transición y parámetros geométricos

Del análisis de los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación se determinó que la reacción del rearrreglo térmico de la serie de 4-pentenofenonas sustituidas en estudio ( $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ ;  $\text{R} = \text{H}, p\text{-CH}_3, p\text{-OCH}_3, p\text{-NH}_2, p\text{-Cl}, p\text{-CN}, p\text{-CF}_3, m\text{-CH}_3, m\text{-NH}_2, m\text{-OCH}_3, m\text{-Cl}, m\text{-CN}$ ) proceden a través del mecanismo I, en este sentido, en las figuras 15 y 18-23, se muestran las estructuras optimizadas involucradas en dichas reacciones obtenidas al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p), mientras que los parámetros geométricos son mostrados en las tablas 9-11. Adicionalmente, en las figuras 24-27 se muestran las estructuras optimizadas de la 4-pentenofenona sustituida en las posiciones C2 y C4 al mismo nivel de teoría, y sus respectivos parámetros geométricos son reportados en tablas 12 y 13.

#### (a) 4-pentenofenona ( $\text{R} = \text{H}$ )

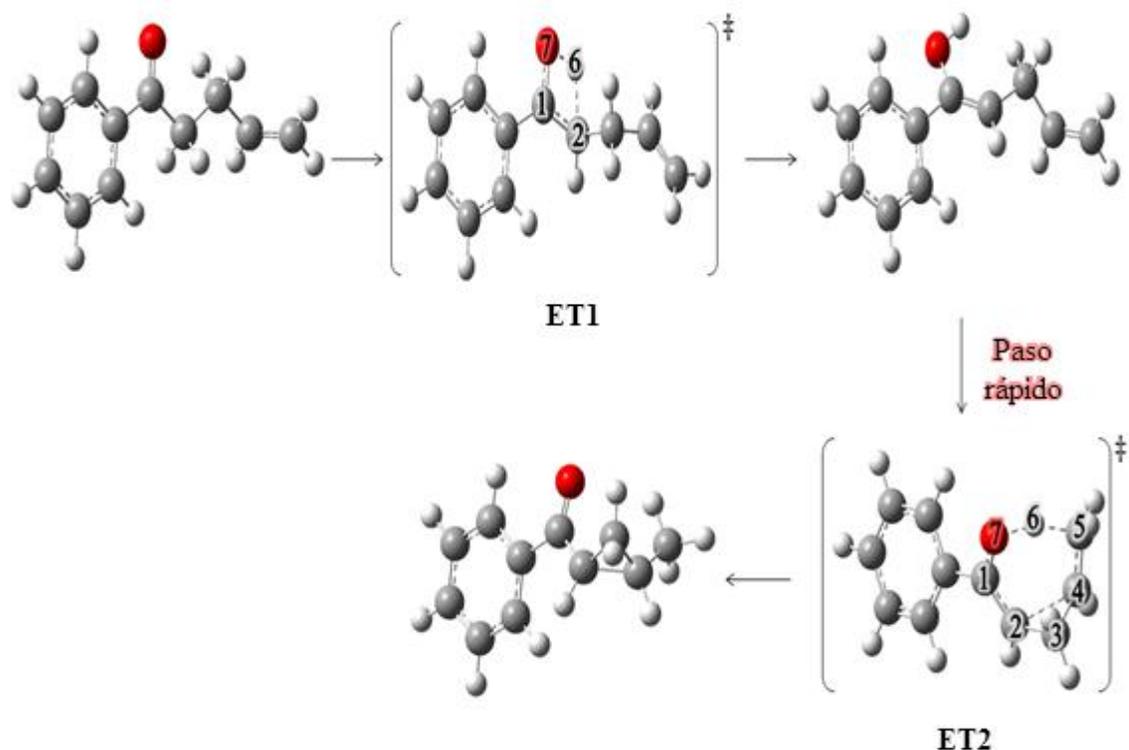


Figura 15. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

En las estructuras optimizadas involucradas en el rearrreglo de la 4-pentenofenona (figura 15), se pudo apreciar que los estados de transición (ET1 y ET2) por los que atraviesa la reacción son de cuatro y seis miembros, respectivamente; en ET1 están involucrados los átomos C1 (carbono carbonilo), C2 (carbono  $\alpha$ ), H6 (hidrógeno  $\alpha$ ) y O7 (oxígeno del grupo carbonilo); y en ET2, el C1 (carbono carbonilo), C2 (carbono  $\alpha$ ), C4 (carbono  $\gamma$ ), C5 (carbono  $\delta$ ), H6 (hidrógeno  $\alpha$ ) y O7 (oxígeno del grupo carbonilo). Por otro lado, que los ET1 y ET2 no son planos, característica más pronunciada en ET2; así como, que el ET1 y el producto intermedio (*I*) presentan un ligero cambio en las medidas del ángulo dihedral (C1, C2, C3, C4), a pesar de que la parte alquílica del reactivo de la cual se parte (4-pentenofenona) presentan una geometría ligeramente planal, cambios que se atribuyen a un rearrreglo que sufre la 4-pentenofenona para convertirse en el producto final (1-benzoil-2-metilciclopropano) a través del *I*, debido a que para pasar del *I* al 1-benzoil-2-metilciclopropano los átomos deben estar posicionados de tal forma que exista una conectividad entre ellos a través del ET2, producto de la migración del átomo H6 al C5.

Para verificar que los ET1 y ET2 obtenidos conectan con las estructuras involucradas en dicha reacción se le realizó un cálculo IRC (figura 16). Observando la figura 16 se apreció que el producto final (1-benzoil-2-metilciclopropano) es menos energético que el reactivo (4-pentenofenona); asimismo, que la reacción ocurre a través de dos pasos, con una elevada energía de activación en el paso I y moderada en el paso II. Basándose en el postulado de Hammond y en el comportamiento de la gráfica, el ET1 es tardío y el ET2 temprano, por lo que ambas especies son relativamente parecidas al producto intermedio.

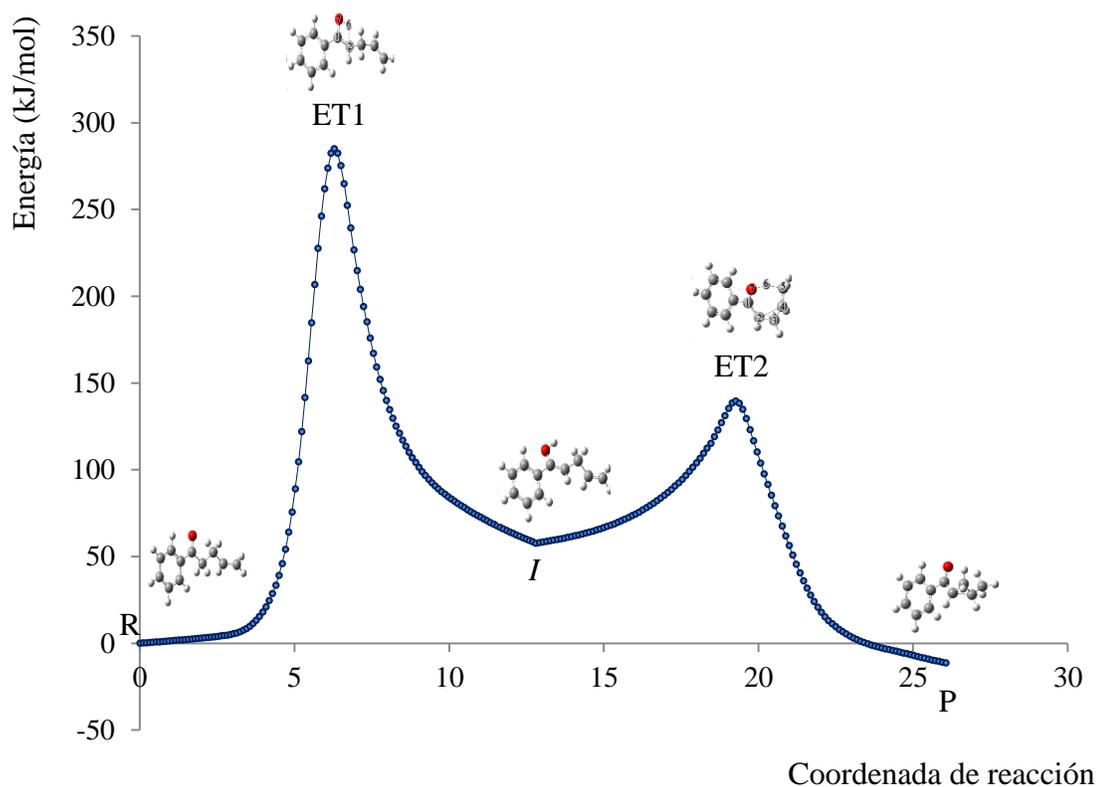


Figura 16. IRC del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

Resultados corroborados con los valores de las distancias interatómicas y ángulos dihedrales de los átomos involucrados en los estados de transición ET1 y ET2 (figura 17), mostrados en la tabla 9. Al analizar dichos valores se observa que en las distancias interatómicas de las especies involucradas en el paso I (tautomerización ceto-enólica  $1 \rightarrow 2$ ) existen tendencias de evolución importantes para C1-C2 y O7-H6 las cuales disminuyen (formación de enlaces simple a doble y simple), y de C1-O7 y C2-H6 que aumentan (rupturas de enlaces doble a simple y simple), que puede deberse a cambios de hibridación asociados a la variación del orden de enlace para la formación del ET1, cuya estructura fue confirmada como tal con una única frecuencia imaginaria, obtenida en el análisis frecuencial, asociada a la migración del átomo H6 al O7. Asimismo, que las distancias interatómicas de las especies involucradas en el paso II (cierre del anillo  $2 \rightarrow 3$ ), existen también unas tendencias de evolución en las distancias interatómicas ya que se aprecia una disminución entre los átomos C1-O7, C2-C4 y

C5-H6 (formación de enlaces simple a doble, simple y simple), y en los átomos C1-C2, C4-C5 y O7-H6 los cuales aumentan (formación de enlaces simple, simple y ruptura); asociadas a la formación del ET2, confirmado igualmente con una única frecuencia imaginaria obtenida, asociada a la migración del átomo H6 al C5.

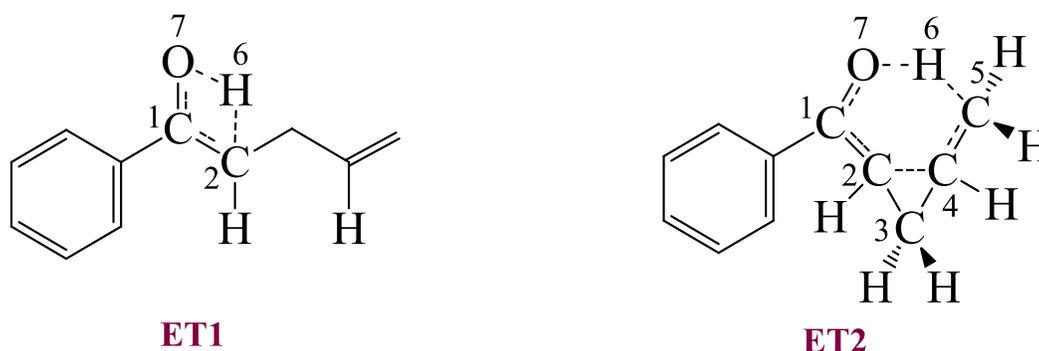


Figura 17. Estructuras de los estados de transición (ET1 y ET2) del rearreglo térmico de la 4-pentenofenona a través del mecanismo I.

Tabla 9. Parámetros geométricos del rearreglo térmico de la 4-pentenofenona a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

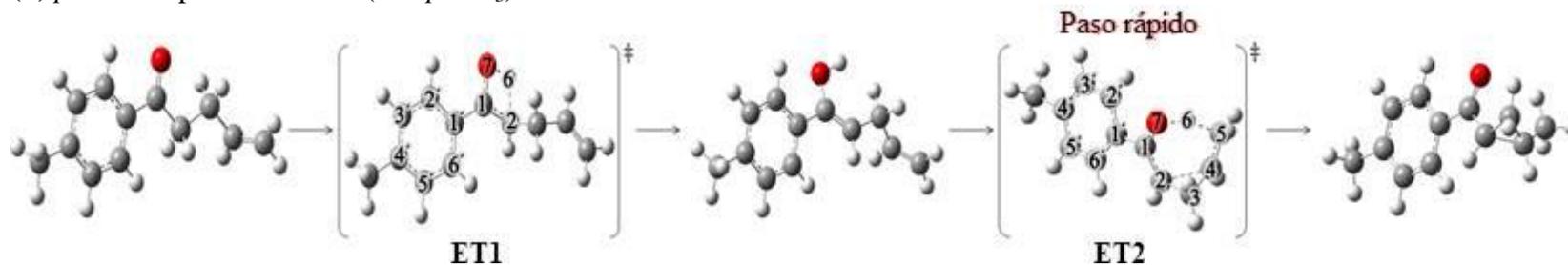
<b>Distancias interatómicas (Å)</b>						
Paso I						
Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
R	1,51861	1,21403	1,09863	3,08258		
ET1	1,42689	1,29228	1,49336	1,24457		
P	1,34083	1,36607	2,45112	0,96340		
Paso II						
Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
R	1,34083	1,36607	2,48426	0,96340	1,32852	4,99348
ET2	1,38828	1,29190	1,97314	1,22430	1,40505	1,36611
P	1,49048	1,21884	1,52880	2,37834	1,50979	1,09131
<b>Ángulos dihedrales (grados)</b>						
ET1						
C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
11,766	-12,106	12,780	-11,415			
ET2						
C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4	
13,715	0,884	21,680	-47,944	50,725	-42,318	
<b>Frecuencia imaginaria (cm<sup>-1</sup>)</b>			ET1		2202,22	
			ET2		1360,17	

\* R: reactivo, P: producto, ET1: primer estado de transición, ET2: segundo estado de transición.

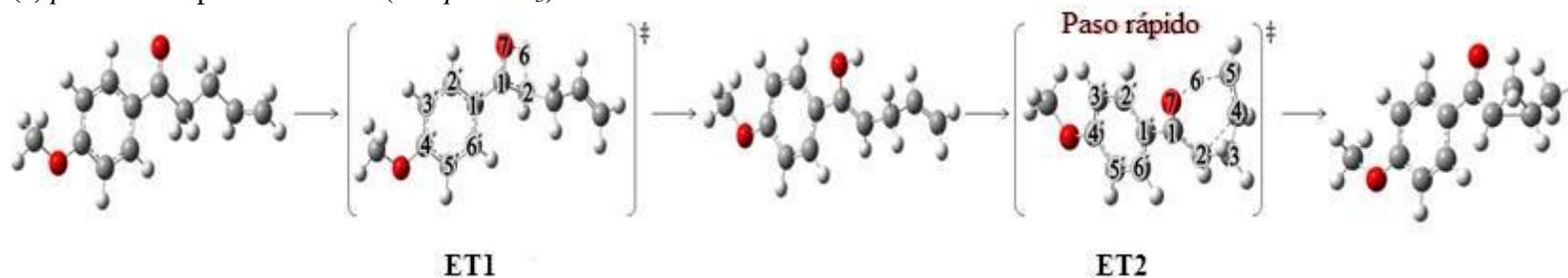
La sustitución en la posición *para* del fenilo de la 4-pentenofenona por grupos dadores ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$  y  $\text{NH}_2$ ) y atractores ( $\text{Cl}$ ,  $\text{CN}$  y  $\text{CF}_3$ ), no produjo cambios significativos en las estructuras optimizadas (figuras 18 y 19) involucradas en el rearrreglo térmico de la misma. Al comparar las figuras 18 y 19, respectivamente; con las obtenidas para el caso de la 4-pentenofenona sin sustituir (figura 15); los resultados sugieren que independientemente de la naturaleza del sustituyente en la posición *para*, las estructuras optimizadas para ambos casos presentan una geometría aparentemente igual. Es decir, los estados de transición (ET1 y ET2) por los que atraviesa la reacción son de cuatro y seis miembros también; por lo que las determinaciones realizadas en este estudio son las mismas a las que se llegó para el rearrreglo de la 4-pentenofenona.

Observaciones soportadas con los valores de los parámetros geométricos calculados para las 4-pentenofenonas sustituidas en la posición *para* (tabla 10), debido que al contrastarse con los de la tabla 9 resultaron ser muy similares; donde se aprecia que la variación de los valores de las distancias interatómicas y ángulos dihedrales entre los átomos involucrados en la formación de los estados de transición (ET1 y ET2), difieren en centésimas y milésimas; por lo que, tanto para el paso I y II las diferencias de los parámetros geométricos de los átomos involucrados en los estados de transición por los que atraviesa la reacción son ligeras.

(b) *p*-metil-4-pentenofenona (R = *p*-CH<sub>3</sub>)



(c) *p*-metoxi-4-pentenofenona (R = *p*-OCH<sub>3</sub>)



(d) *p*-amino-4-pentenofenona (R = *p*-NH<sub>2</sub>)

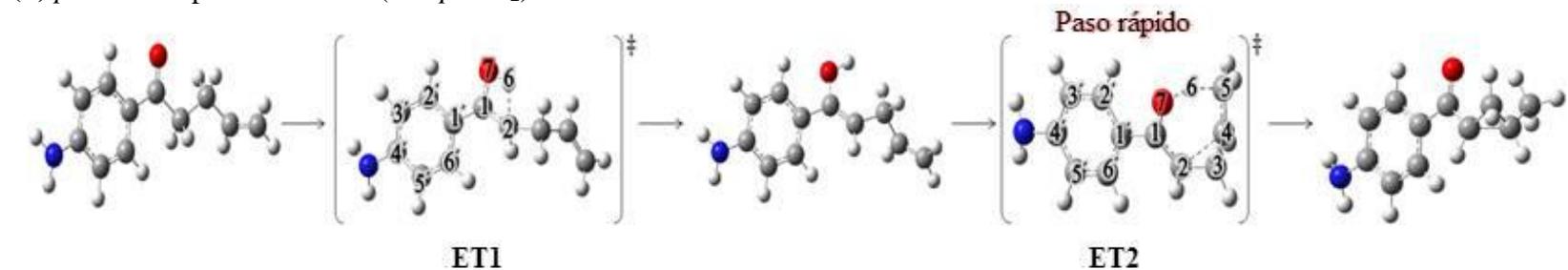
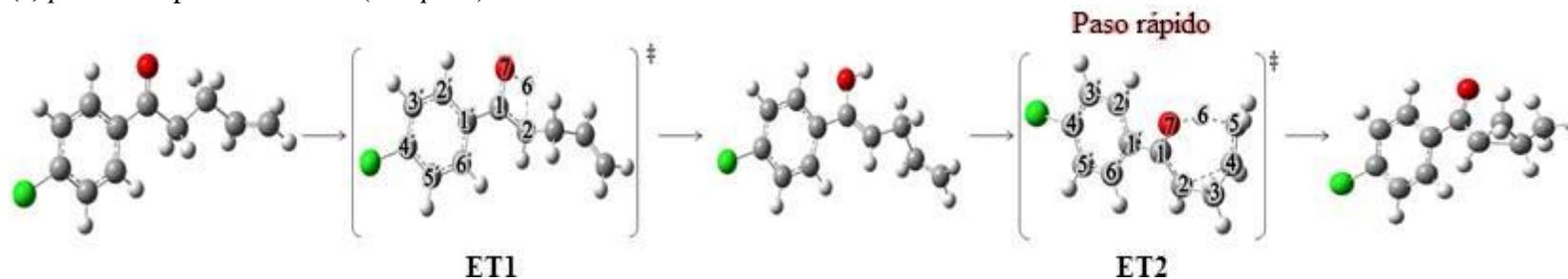
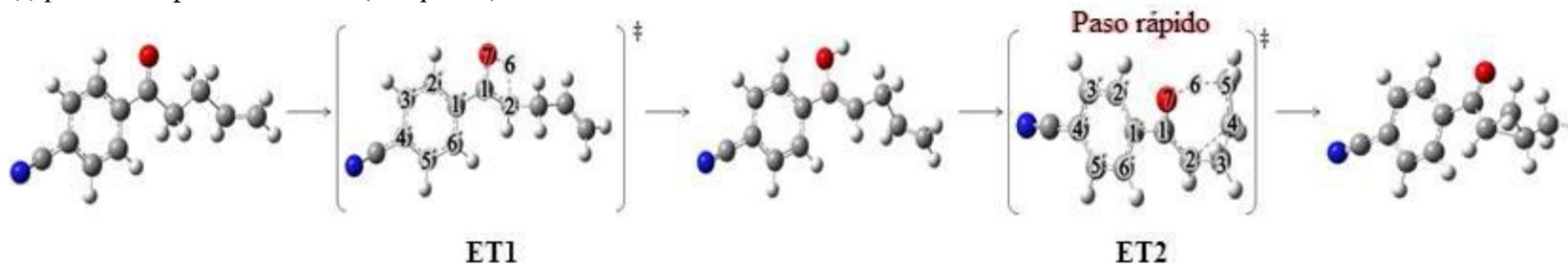


Figura 18. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (*p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub> y *p*-NH<sub>2</sub>) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

(e) *p*-cloro-4-pentenofenona (R = *p*-Cl)



(f) *p*-ciano-4-pentenofenona (R = *p*-CN)



(g) *p*-trifluorometil-4-pentenofenona (R = *p*-CF<sub>3</sub>)

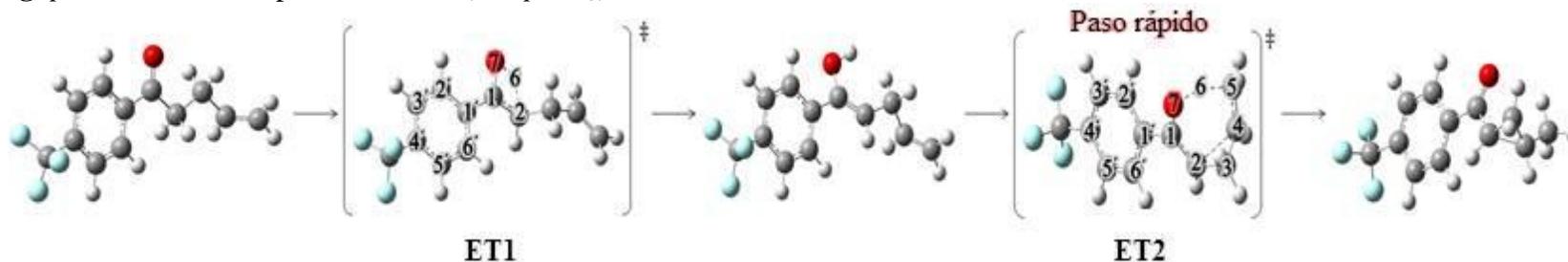


Figura 19. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (*p*-Cl, *p*-CN y *p*-CF<sub>3</sub>) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

Tabla 10. Parámetros geométricos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (*p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-NH<sub>2</sub>, *p*-Cl, *p*-CN, *p*-CF<sub>3</sub>) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

<b>Sustituyente</b> <b>(R = <i>p</i>-CH<sub>3</sub>)</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,51920	1,21464	1,09857	3,08113		
			ET1	1,42803	1,29308	1,49343	1,24312		
		P	1,34101	1,36652	2,45022	0,96337			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34101	1,36652	2,48738	0,96337	1,32853	4,98687
	ET2		1,38848	1,29244	1,97218	1,22193	1,40509	1,36842	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,803	-12,145	12,797	-11,418			
	ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4		
		13,621	1,018	21,486	-47,832	50,665	-42,244		
	Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )	ET1				2190,95			
ET2				1353,83					
<b>Sustituyente</b> <b>(R = <i>p</i>-OCH<sub>3</sub>)</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,51983	1,21559	1,09864	3,08229		
			ET1	1,42948	1,29453	1,49521	1,24055		
		P	1,34155	1,36681	2,45155	0,96346			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34155	1,36681	2,49723	0,96346	1,32861	4,67316
	ET2		1,38879	1,29310	1,97178	1,21962	1,40528	1,37091	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,856	-12,190	12,831	-11,417			
	ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4		
		13,585	1,140	21,351	-47,801	50,652	-42,256		
	Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )	ET1				2171,00			
ET2				1347,59					

Continuación...

<b>Sustituyente (R = p-NH<sub>2</sub>)</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,52179	1,21761	1,09686	3,11533		
			ET1	1,43256	1,29572	1,49896	1,23492		
		P	1,34170	1,36794	2,44658	0,96331			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34170	1,36794	2,48764	0,96331	1,32859	4,98777
	ET2		1,38954	1,29421	1,96990	1,21507	1,40524	1,37597	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,701	-12,027	12,638	-11,184			
		ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4	
			13,514	1,252	21,262	-47,812	50,545	-42,113	
	Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )			ET1		2141,36			
			ET2		1339,76				
<b>Sustituyente (R = p-Cl)</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,51792	1,21373	1,09865	3,08259		
			ET1	1,42568	1,29223	1,49151	1,24741		
		P	1,34068	1,36559	2,45584	0,96356			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34068	1,36559	2,48723	0,96356	1,32844	4,99512
	ET2		1,38761	1,29147	1,97600	1,22786	1,40477	1,36269	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,842	-12,185	12,868	-11,525			
		ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4	
			13,633	0,847	21,868	-48,068	50,709	-42,247	
	Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )			ET1		2210,67			
			ET2		1358,15				

Continuación...

<b>Sustituyente (R = <i>p</i>-CN)</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,51638	1,21260	1,09874	3,08333		
			ET1	1,42298	1,29110	1,48759	1,25381		
		P	1,34066	1,36458	2,45982	0,96358			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34066	1,36458	2,48635	0,96358	1,32836	4,99735
	ET2		1,38716	1,29034	1,97690	1,23381	1,40478	1,35685	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,908	-12,262	12,968	-11,685			
		ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4	
			13,659	0,707	21,978	-48,026	50,741	-42,297	
		Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )		ET1		2244,90			
				ET2		1359,65			
	<b>Sustituyente (R = <i>p</i>-CF<sub>3</sub>)</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6	
R				1,51716	1,21289	1,09869	3,08119		
ET1				1,42431	1,29116	1,49067	1,24946		
P			1,34068	1,36474	2,45921	0,96360			
<b>Paso II</b>			Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34068	1,36474	2,48520	0,96360	1,32839	4,99633
		ET2	1,38727	1,29073	1,97598	1,23086	1,40485	1,35950	
Ángulos dihedrales (grados)		ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,730	-12,073	12,771	-11,459			
		ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4	
			13,654	0,792	21,840	-47,983	50,763	-42,313	
		Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )		ET1		2228,18			
				ET2		1360,66			

\* R: reactivo, P: producto, ET1: primer estado de transición, ET2: segundo estado de transición.

Por otro lado, en el caso de las estructuras optimizadas involucradas en el rearrreglo de las 4-pentenofenonas sustituidas en la posición *meta* (C3' y C5') por grupos dadores (CH<sub>3</sub> y NH<sub>2</sub>) y atractores (OCH<sub>3</sub>, Cl y CN), mostradas en las figuras 20-23, respectivamente; presentaron una geometría relativamente similar a las involucradas tanto en el rearrreglo de la 4-pentenofenona (figura 15), como en el rearrreglo de las 4-pentenofenonas sustituidas en la posición *para* (figuras 18 y 19). Resultado ratificado al analizarse los valores de las distancias interatómicas y ángulos dihedrales mostrados en la tabla 11, dado que fueron muy cercanos a los reflejados en las tablas 9 y 10. Adicionalmente; este análisis permitió determinar que las sustituciones en la posición *meta* (C3' y C5') no son equivalentes, debido a que los valores de dichos parámetros en las estructuras involucradas en cada reacción difieren entre ellos, independientemente de la naturaleza del sustituyente en esas posiciones.

(h) *m*-metil-4-pentenofenona (R = *m*-CH<sub>3</sub> (3'))

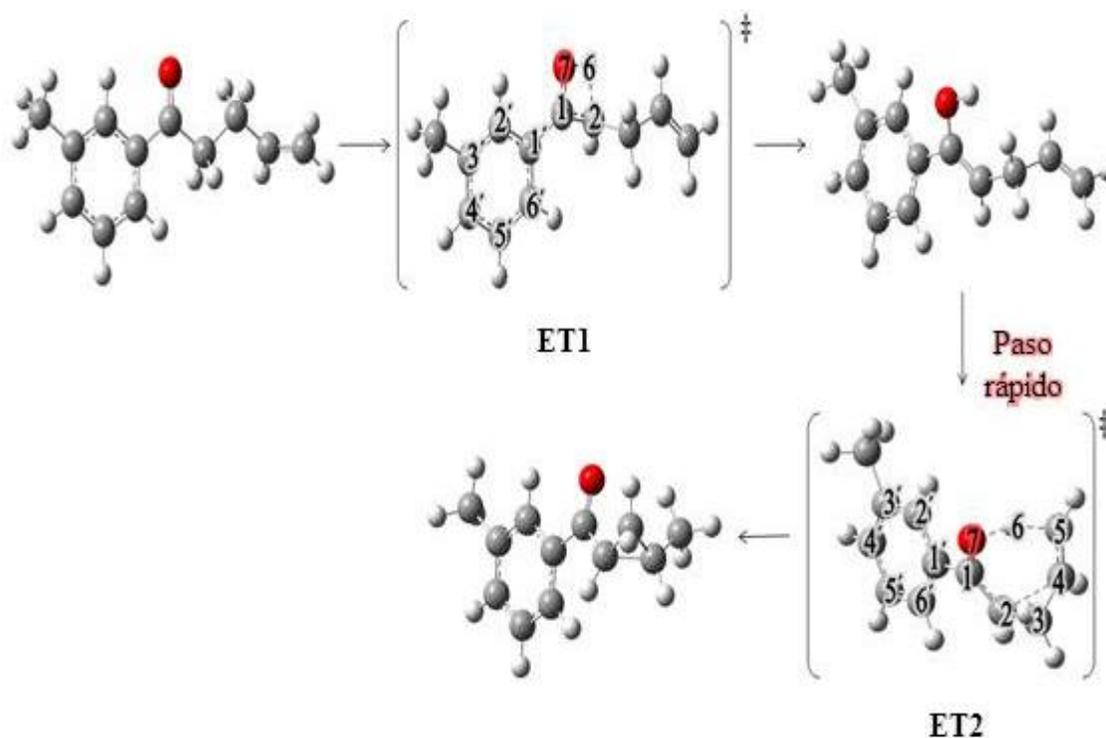
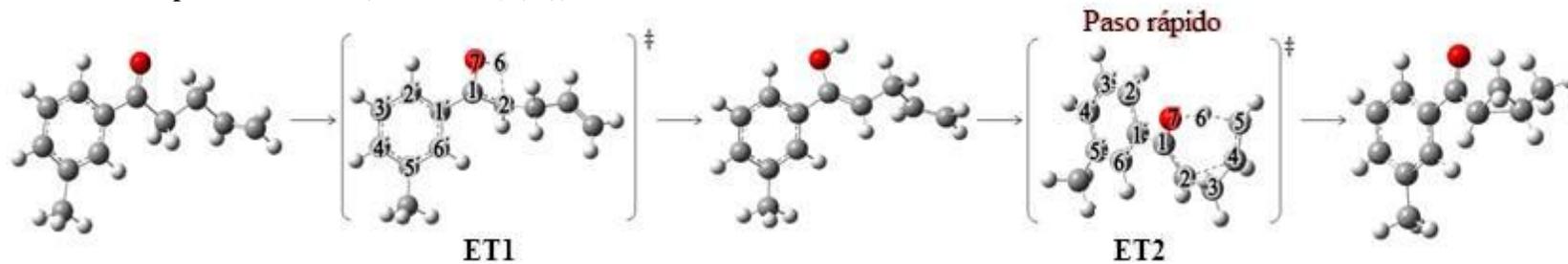
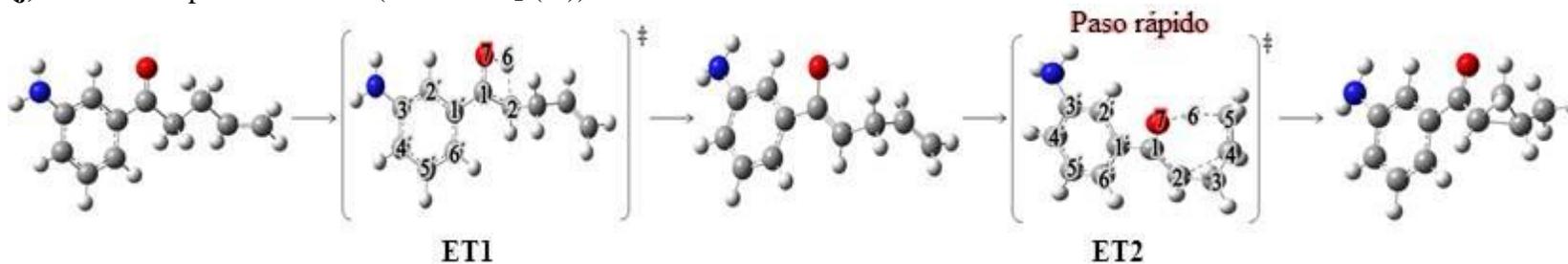


Figura 20. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (*m*-CH<sub>3</sub> (3')) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

(i) *m*-metil-4-pentenofenona (R = *m*-CH<sub>3</sub> (5'))



(j) *m*-amino-4-pentenofenona (R = *m*-NH<sub>2</sub> (3'))



(k) *m*-amino-4-pentenofenona (R = *m*-NH<sub>2</sub> (5'))

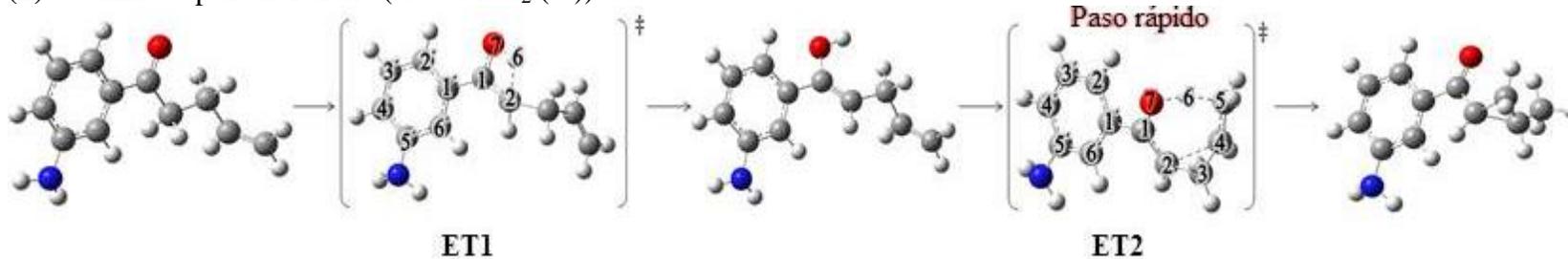
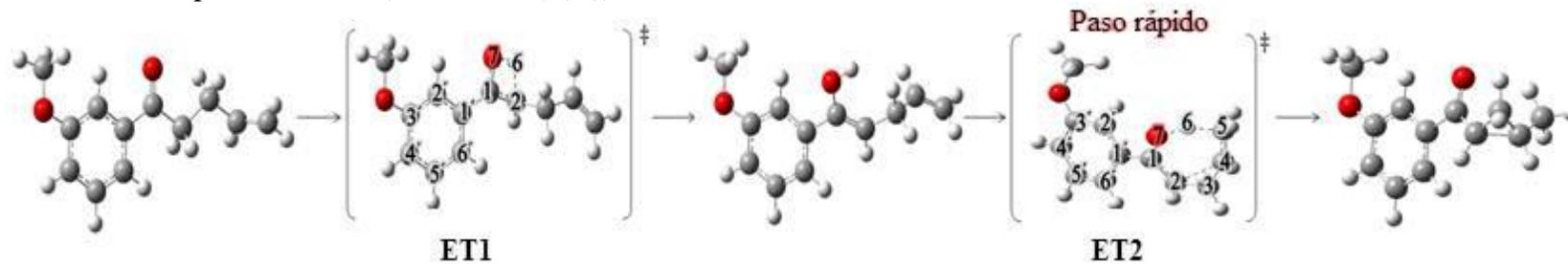
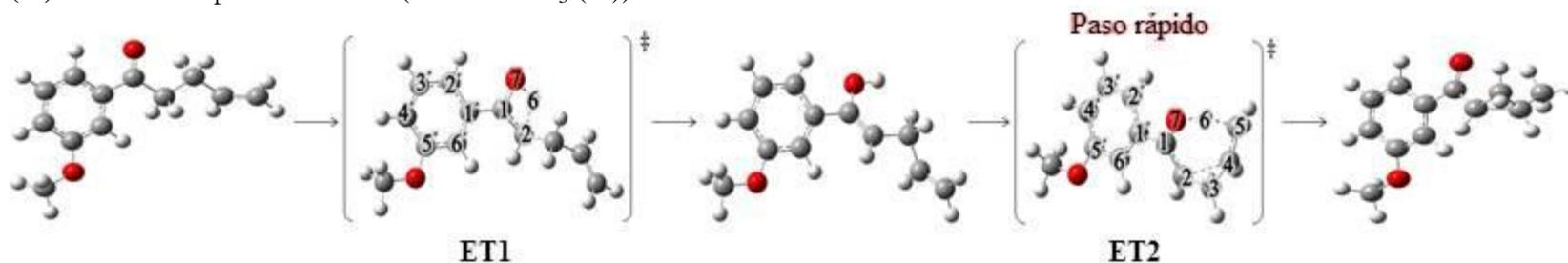


Figura 21. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (*m*-CH<sub>3</sub> (5'), *m*-NH<sub>2</sub> (3') y *m*-NH<sub>2</sub> (5')) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

(l) *m*-metoxi-4-pentenofenona (R = *m*-OCH<sub>3</sub> (3'))



(m) *m*-metoxi-4-pentenofenona (R = *m*-OCH<sub>3</sub> (5'))



(n) *m*-cloro-4-pentenofenona (R = *m*-Cl (3'))

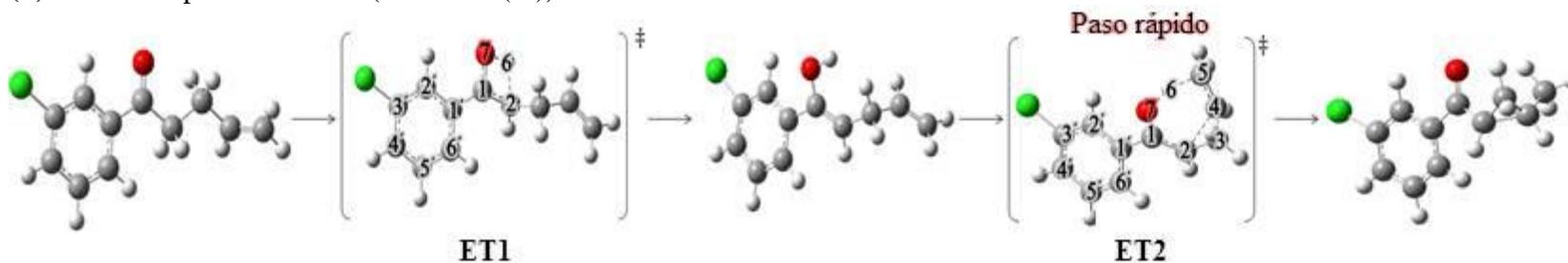
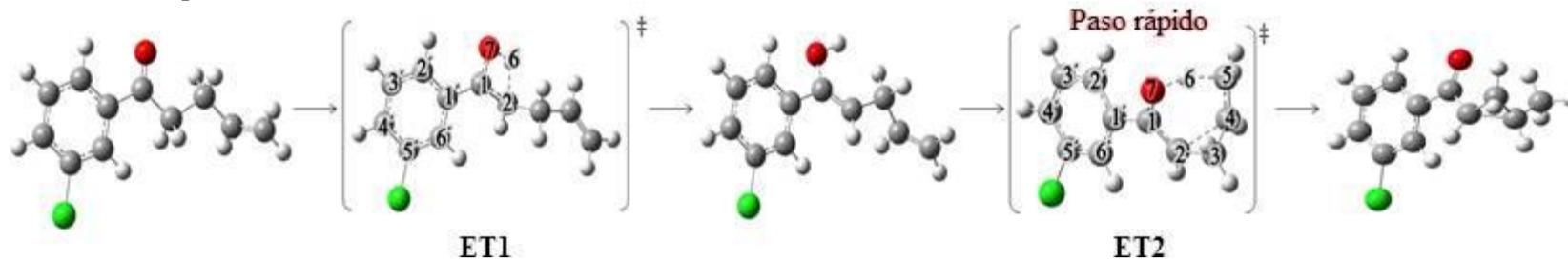
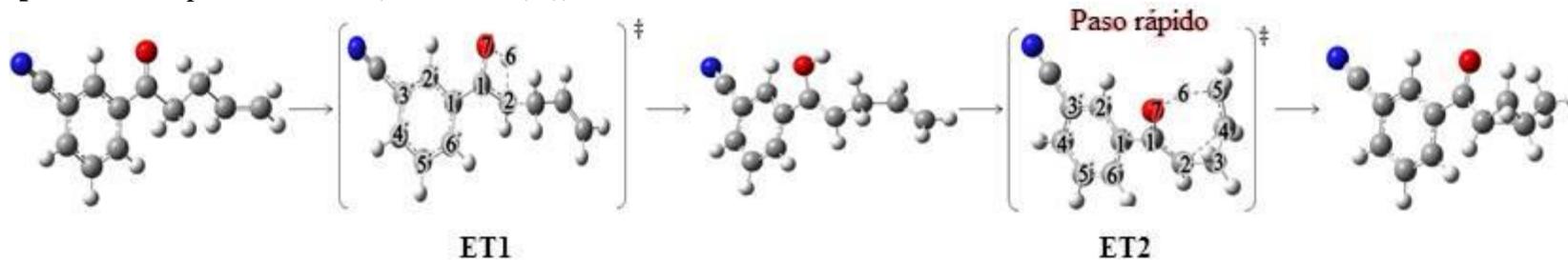


Figura 22. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (*m*-OCH<sub>3</sub> (3'), *m*-OCH<sub>3</sub> (5') y *m*-Cl (3')), a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

(o) *m*-cloro-4-pentenofenona (R = *m*-Cl (5'))



(p) *m*-ciano-4-pentenofenona (R = *m*-CN (3'))



(q) *m*-ciano-4-pentenofenona (R = *m*-CN (5'))

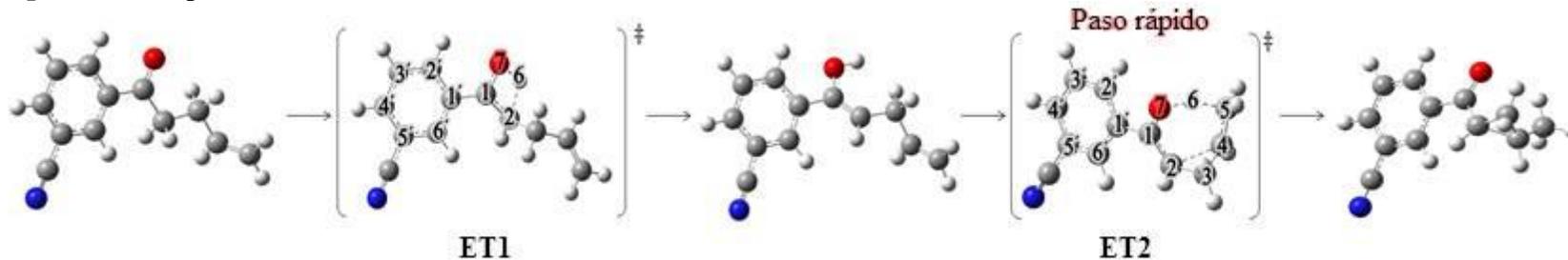


Figura 23. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (*m*-Cl (5'), *m*-CN (3') y *m*-CN (5')) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

Tabla 11. Parámetros geométricos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (*m*-CH<sub>3</sub>, *m*-NH<sub>2</sub>, *m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl, *m*-CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

<b>Sustituyente (R = <i>m</i>-CH<sub>3</sub> (3'))</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,51895	1,21419	1,09855	3,08376		
			ET1	1,42732	1,29266	1,49265	1,24393		
		P	1,34118	1,36617	2,45091	0,96353			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34118	1,36617	2,49950	0,96353	1,32850	4,60072
	ET2		1,38839	1,29201	1,97207	1,22327	1,40516	1,36641	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,772	-12,113	12,768	-11,403			
	ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4		
		13,933	0,935	20,957	-47,172	50,693	-42,559		
	Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )		ET1		2198,23				
			ET2		1313,37				
	<b>Sustituyente (R = <i>m</i>-CH<sub>3</sub> (5'))</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6	
R				1,51925	1,21426	1,09843	3,08306		
ET1				1,42796	1,29231	1,49462	1,24166		
P			1,34106	1,36599	2,45219	0,96349			
<b>Paso II</b>			Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34106	1,36599	2,48627	0,96349	1,32853	4,99337
		ET2	1,38857	1,29178	1,97127	1,22357	1,40540	1,36622	
Ángulos dihedrales (grados)		ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,600	-11,936	12,590	-11,217			
ET2		C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4		
		13,763	0,891	21,621	-47,901	50,776	-42,425		
Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )		ET1		2188,77					
		ET2		1329,78					

Continuación...

<b>Sustituyente (R = <i>m</i>-NH<sub>2</sub> (3'))</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,51883	1,21437	1,09848	3,08021		
			ET1	1,42720	1,29301	1,49264	1,24341		
		P	1,34114	1,36659	2,44655	0,96351			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34114	1,36659	2,50068	0,96351	1,32849	4,56602
	ET2		1,38825	1,29235	1,97098	1,22114	1,40528	1,36839	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,775	-12,113	12,765	-11,396			
	ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4		
		13,907	0,990	20,909	-47,172	50,671	-42,529		
	Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )			ET1		2198,03			
				ET2		1309,33			
<b>Sustituyente (R = <i>m</i>-NH<sub>2</sub> (5'))</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,51972	1,21406	1,09851	3,08024		
			ET1	1,42875	1,29182	1,49476	1,24042		
		P	1,34106	1,36585	2,45216	0,96348			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34106	1,36585	2,48638	0,96348	1,32856	4,99232
	ET2		1,38900	1,29132	1,97040	1,22295	1,40547	1,36654	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,539	-11,880	12,519	-11,146			
	ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4		
		13,718	0,924	21,581	-47,885	50,706	-42,353		
	Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )			ET1		2185,23			
				ET2		1327,89			

Continuación...

<b>Sustituyente (R = <i>m</i>-OCH<sub>3</sub> (3'))</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,51849	1,21435	1,09834	3,08224		
			ET1	1,42672	1,29315	1,49369	1,24332		
		P	1,34087	1,36671	2,44897	0,96336			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34087	1,36671	2,49700	0,96336	1,32853	4,69981
	ET2		1,38813	1,29246	1,97149	1,22282	1,40514	1,36732	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,685	-12,013	12,679	-11,312			
		ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4	
			13,775	0,925	21,379	-47,587	50,621	-42,359	
	Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )			ET1		2199,75			
				ET2		1356,23			
<b>Sustituyente (R = <i>m</i>-OCH<sub>3</sub> (5'))</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,51800	1,21374	1,09845	3,08321		
			ET1	1,42637	1,29196	1,49192	1,24501		
		P	1,34073	1,36600	2,45216	0,96337			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34073	1,36600	2,48724	0,96337	1,32846	4,98785
	ET2		1,38787	1,29157	1,97207	1,22387	1,40516	1,36595	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,722	-12,063	12,726	-11,379			
		ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4	
			13,915	0,741	21,435	-47,461	50,625	-42,412	
	Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )			ET1		2203,99			
				ET2		1339,41			

Continuación...

<b>Sustituyente (R = m-Cl (3'))</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,51742	1,21286	1,09858	3,08367		
			ET1	1,42458	1,29127	1,49061	1,24942		
		P	1,34059	1,36467	2,45876	0,96349			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34059	1,36467	2,49495	0,96349	1,32849	4,71000
	ET2		1,38753	1,29051	1,97481	1,22967	1,40488	1,36108	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,854	-12,201	12,902	-11,577			
		ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4	
			13,818	0,730	21,493	-47,457	50,577	-42,363	
	Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )			ET1		2224,30			
				ET2		1364,18			
	<b>Sustituyente (R = m-Cl (5'))</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6	
R				1,51686	1,21299	1,09861	3,08534		
ET1				1,42406	1,29168	1,48838	1,25091		
P			1,34047	1,36531	2,45615	0,96346			
<b>Paso II</b>			Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34047	1,36531	2,48778	0,96346	1,32837	4,99026
		ET2	1,38725	1,29080	1,97564	1,22923	1,40485	1,36095	
Ángulos dihedrales (grados)		ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,948	-12,299	12,987	-11,677			
		ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4	
			13,843	0,677	21,710	-47,655	13,843	0,677	
Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )			ET1		2227,66				
			ET2		1348,48				

Continuación...

<b>Sustituyente</b> <b>(R = m-CN (3'))</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,51643	1,21231	1,09873	3,08496		
			ET1	1,42277	1,29075	1,48784	1,25416		
		P	1,34029	1,36412	2,46299	0,96357			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34029	1,36412	2,49413	0,96357	1,32843	4,72005
	ET2		1,38693	1,28982	1,97782	1,23440	1,40471	1,35667	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,992	-12,348	13,069	-11,779			
		ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4	
			13,847	0,606	21,595	-47,405	50,560	-42,366	
	Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )		ET1		2238,99				
			ET2		1368,43				
	<b>Sustituyente</b> <b>(R = m-CN (5'))</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6	
				R	1,51593	1,21252	1,09873	3,08565	
ET1				1,42218	1,29133	1,48677	1,25466		
P			1,34014	1,36489	2,46012	0,96355			
<b>Paso II</b>			Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34014	1,36489	2,48747	0,96355	1,32831	4,99497
		ET2	1,38647	1,29049	1,97854	1,23294	1,40457	1,35800	
Ángulos dihedrales (grados)		ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			12,033	-12,385	13,101	-11,816			
		ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4	
			13,862	0,573	21,859	-47,675	50,580	-42,345	
Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )		ET1		2244,37					
		ET2		1349,52					

\* R: reactivo, P: producto, ET1: primer estado de transición, ET2: segundo estado de transición.

Resultados similares fueron obtenidos en las estructuras optimizadas involucradas en el rearrreglo de la 4-pentenofenona sustituida en C2 por grupos dadores ( $\text{CH}_3$  y  $\text{NH}_2$ ) y atractores ( $\text{Cl}$  y  $\text{CN}$ ) mostradas en las figuras 24 y 25; respectivamente. Donde las mismas presentaron una geometría relativamente igual a las involucradas en el rearrreglo de la 4-pentenofenona (figura 15) y a las implicadas en el rearrreglo de las 4-pentenofenonas sustituidas en la posición *para* (figuras 18 y 19) y *meta* (figuras 20-23). En este sentido, los valores de las distancias interatómicas y ángulos dihedrales, mostrados en la tabla 12, son relativamente similares a los presentados en las tablas 9-11; sin embargo, estas observaciones permitieron establecer que los pocos cambios que puede generar un sustituyente en cualquier posición del fenilo en la 4-pentenofenona se reflejan moderadamente en las evoluciones de las distancias interatómicas entre C2-H6 para el paso I (tautomerización ceto-enólica  $1 \rightarrow 2$ ) y entre C4-C5 para el paso II (cierre del anillo  $2 \rightarrow 3$ ), con variaciones (desde décimas a unidades) en los valores de los parámetros geométricos generadas por la sustitución.

(r) 2-metil-4-pentenofenona ( $\text{R}' = \text{CH}_3$ )

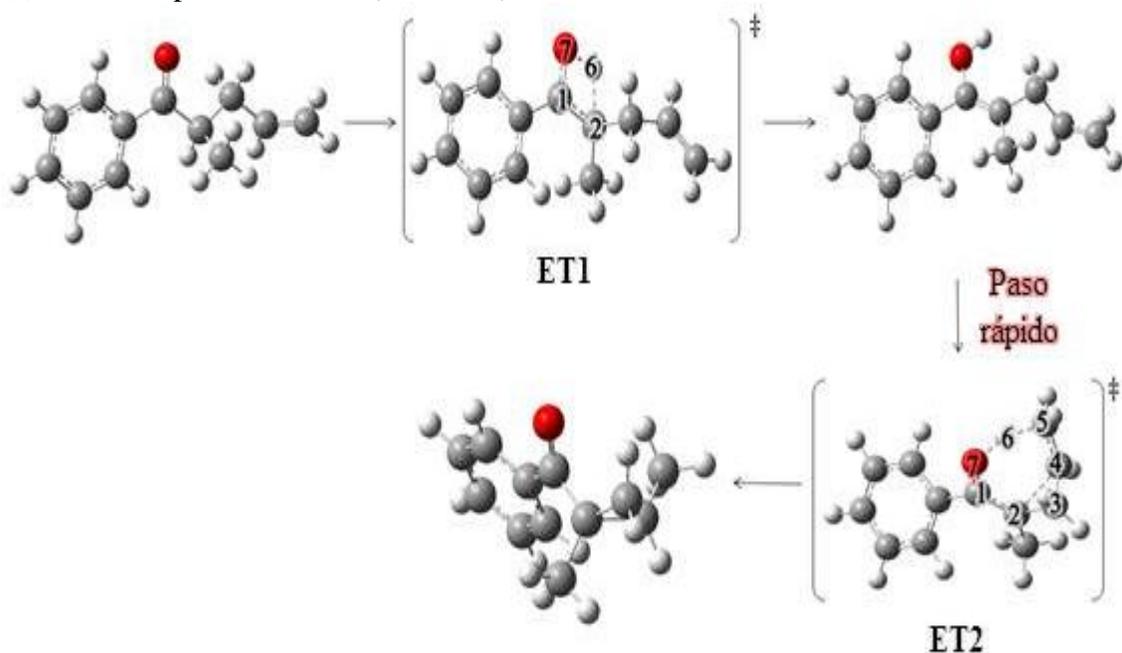
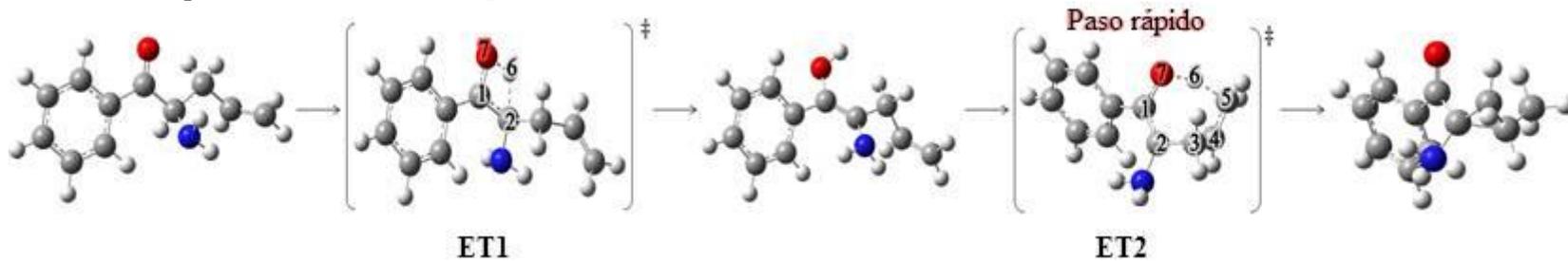
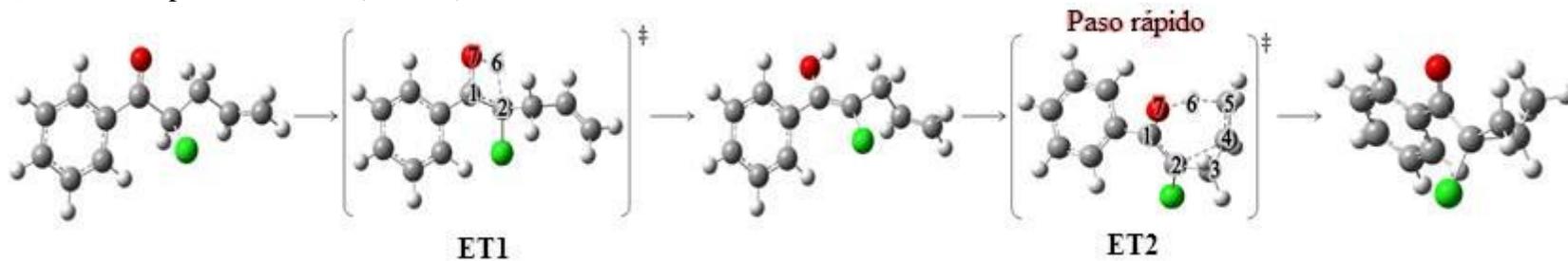


Figura 24. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C2 ( $\text{CH}_3$ ) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

(s) 2-amino-4-pentenofenona ( $R' = \text{NH}_2$ )



(t) 2-cloro-4-pentenofenona ( $R' = \text{Cl}$ )



(u) 2-ciano-4-pentenofenona ( $R' = \text{CN}$ )

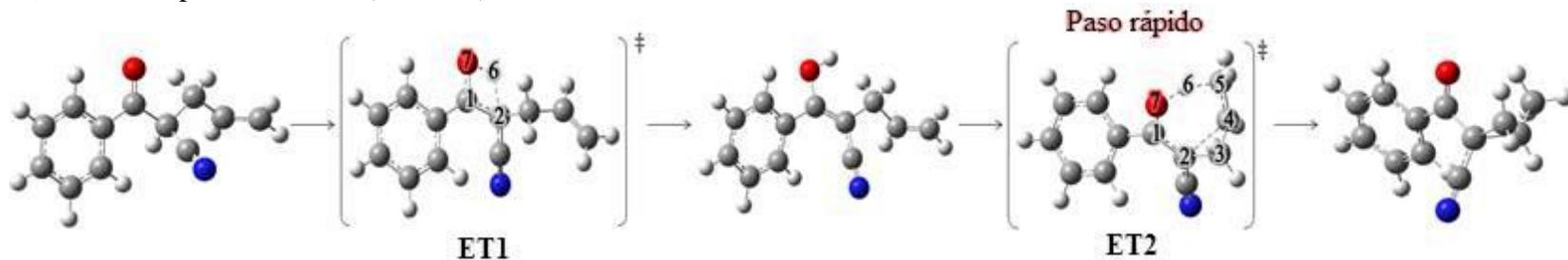


Figura 25. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C2 ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{Cl}$  y  $\text{CN}$ ) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

Tabla 12. Parámetros geométricos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C2 (CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, Cl y CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

<b>Sustituyente (R' = CH<sub>3</sub>)</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,52352	1,21487	1,09823	3,16184		
			ET1	1,42981	1,29385	1,49395	1,25013		
		P	1,34614	1,37357	2,46652	0,96266			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34614	1,37357	2,49971	0,96266	1,32869	4,93292
	ET2		1,39650	1,29246	1,96314	1,23350	1,40590	1,35309	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,546	-11,898	12,545	-11,245			
	ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4		
		11,010	2,588	22,870	-51,345	52,161	-41,094		
	Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )	ET1				2220,48			
ET2				1342,70					
<b>Sustituyente (R' = NH<sub>2</sub>)</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,53342	1,21461	1,09982	3,12170		
			ET1	1,43950	1,29325	1,51494	1,24081		
		P	1,34850	1,38811	2,51635	0,96229			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34850	1,38811	2,48173	0,96229	1,33006	5,13239
	ET2		1,39444	1,29408	2,01316	1,26650	1,40658	1,33500	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			9,673	-10,030	10,652	-9,356			
	ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4		
		16,589	-0,890	24,792	-54,363	60,994	-48,927		
	Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )	ET1				2214,01			
ET2				1354,34					

Continuación...

<b>Sustituyente (R' = Cl)</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,53546	1,21148	1,09396	3,15540		
			ET1	1,44629	1,28741	1,51147	1,21127		
		P	1,34520	1,36775	2,44081	0,96317			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34520	1,36775	2,50077	0,96317	1,32757	4,86843
	ET2		1,39641	1,28879	1,98988	1,25650	1,40494	1,33519	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			10,087	-10,507	10,973	-9,473			
		ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4	
			13,337	1,063	25,198	-54,496	53,415	-42,724	
	Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )			ET1		2037,19			
				ET2		1362,20			
<b>Sustituyente (R' = CN)</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,54714	1,20953	1,09870	3,09242		
			ET1	1,45932	1,27924	1,50805	1,21993		
		P	1,35705	1,35369	2,41339	0,96452			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,35705	1,35369	2,52240	0,96452	1,32737	4,82695
	ET2		1,40684	1,28093	2,02548	1,27158	1,40327	1,32521	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			9,678	-10,196	10,522	-9,210			
		ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4	
			11,073	2,145	25,282	-53,813	49,993	-39,900	
	Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )			ET1		1969,80			
				ET2		1373,58			

\* R: reactivo, P: producto, ET1: primer estado de transición, ET2: segundo estado de transición.

Contrariamente a lo esperado, no hubo cambios significativos en las estructuras optimizadas involucradas en el rearrreglo de la 4-pentenofenona sustituida en C4 por grupos dadores ( $\text{CH}_3$  y  $\text{NH}_2$ ) y atractores ( $\text{Cl}$  y  $\text{CN}$ ) (figuras 26 y 27; respectivamente), las mismas presentaron una geometría similar a las involucradas en el rearrreglo de la 4-pentenofenona (figura 15), tanto sustituidas en la posición *para* (figuras 18 y 19) y *meta* (figuras 20-23), y a las sustituidas en la posición C2 (figuras 24 y 25); como lo indican las distancias interatómicas y ángulos dihedrales mostrados en la tabla 13. Todos estos resultados permitieron confirmar, que los pocos cambios que puede generar un sustituyente en cualquier posición de la 4-pentenofenona, se reflejaran notoria y/o moderadamente en la evolución de la distancia interatómica entre C2-H6 para el paso I (tautomerización ceto-enólica  $1 \rightarrow 2$ ); lo que sugiere que ciertamente el átomo C2 es el más probable centro de reacción, en las estructuras involucradas en las reacciones en estudio.

(v) 4-metil-4-pentenofenona ( $\text{R}'' = \text{CH}_3$ )

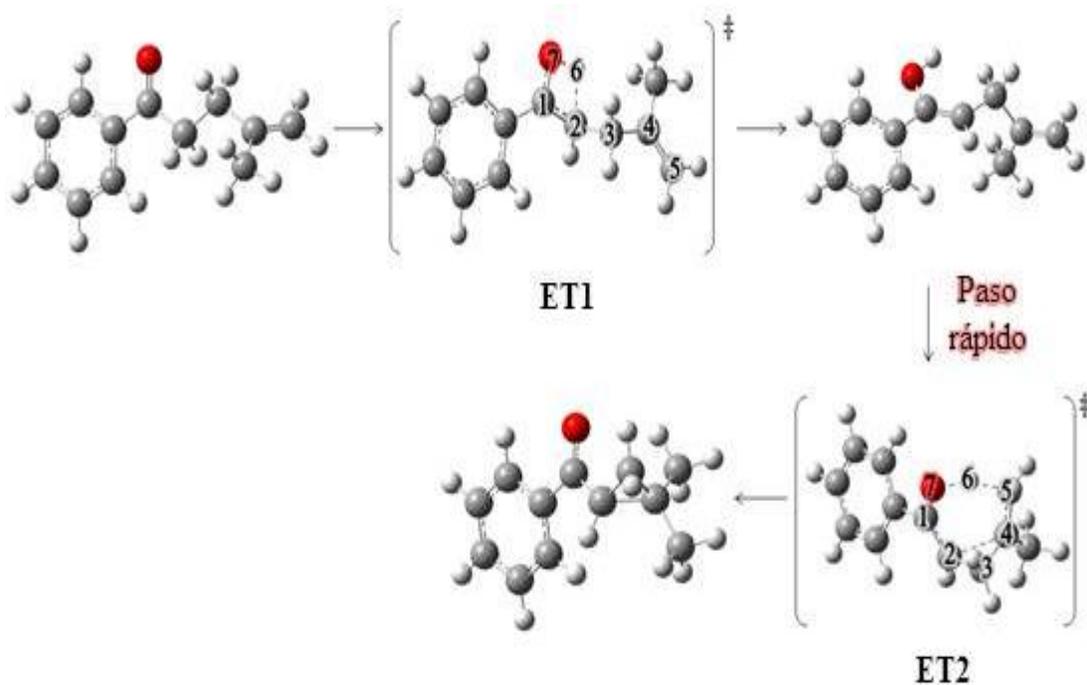
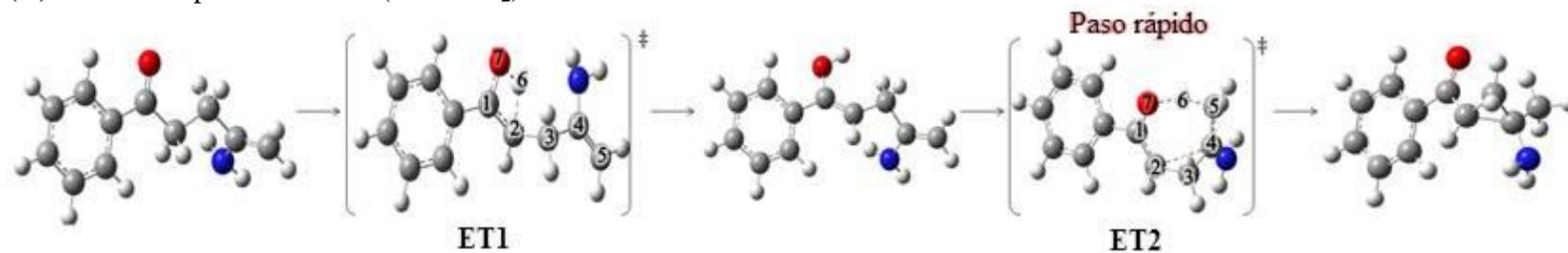
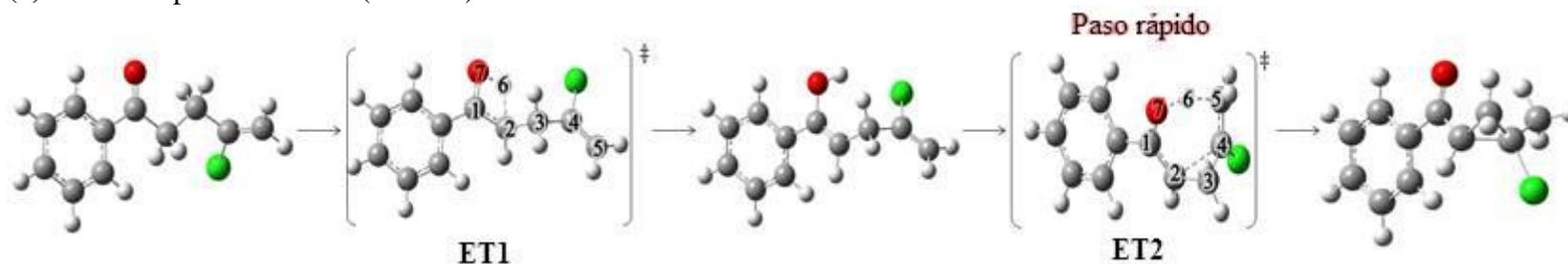


Figura 26. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C4 ( $\text{CH}_3$ ) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

(w) 4-amino-4-pentenofenona ( $R'' = \text{NH}_2$ )



(x) 4-cloro-4-pentenofenona ( $R'' = \text{Cl}$ )



(y) 4-ciano-4-pentenofenona ( $R'' = \text{CN}$ )

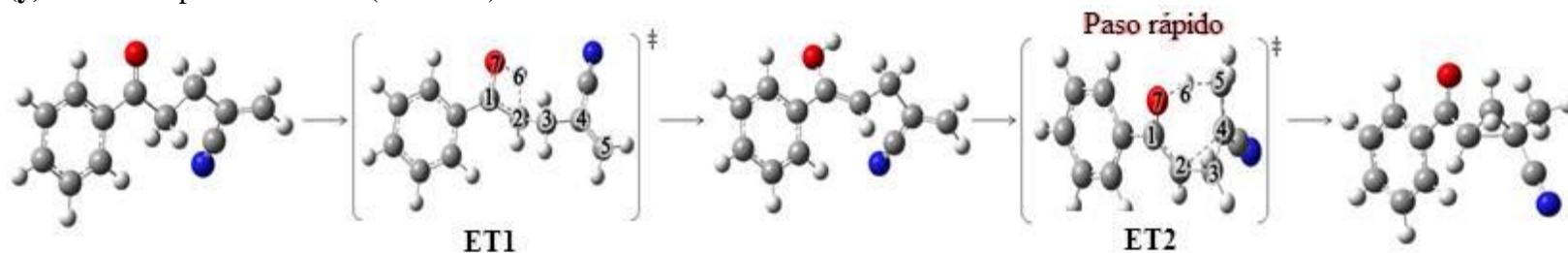


Figura 27. Estructuras optimizadas del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C4 ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{Cl}$  y  $\text{CN}$ ) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

Tabla 13. Parámetros geométricos del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C4 (CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, Cl y CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

<b>Sustituyente (R'' = CH<sub>3</sub>)</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,51869	1,21402	1,09764	3,08004		
			ET1	1,42647	1,29246	1,48820	1,24918		
		P	1,34108	1,36584	2,45211	0,96349			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34108	1,36584	2,49662	0,96349	1,33152	4,96490
	ET2		1,38580	1,29179	2,01351	1,23899	1,41001	1,34863	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,962	-12,324	12,966	-11,645			
		ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4	
			14,922	-1,015	25,744	-50,395	49,793	-42,095	
		Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )	ET1		2201,74				
			ET2		1344,62				
<b>Sustituyente (R'' = NH<sub>2</sub>)</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,51637	1,21493	1,09702	3,08276		
			ET1	1,41635	1,29713	1,46171	1,28924		
		P	1,34078	1,36791	2,45460	0,96348			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34078	1,36791	2,50138	0,96348	1,33749	4,95738
	ET2		1,37627	1,29383	2,26319	1,36380	1,42738	1,26554	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			15,578	-16,088	16,852	-15,698			
		ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4	
			11,869	-2,406	39,489	-63,197	47,593	-37,526	
		Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )	ET1		2257,12				
			ET2		1197,98				

Continuación...

<b>Sustituyente (R" = Cl)</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6		
			R	1,51823	1,21440	1,09656	3,09418		
			ET1	1,42791	1,28942	1,48562	1,25802		
		P	1,34179	1,36257	2,47041	0,96473			
		<b>Paso II</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34179	1,36257	2,52362	0,96473	1,32544	4,40254
	ET2		1,38890	1,29042	2,00820	1,24209	1,40639	1,34646	
	Ángulos dihedrales (grados)	ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			12,162	-12,594	13,245	-11,981			
		ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4	
			11,549	2,167	23,004	-50,346	50,388	-40,957	
	Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )			ET1		2202,22			
				ET2		1374,35			
	<b>Sustituyente (R" = CN)</b>	Distancias interatómicas (Å)	<b>Paso I</b>	Especies	C1-C2	C1-O7	C2-H6	O7-H6	
R				1,51944	1,21437	1,09742	3,10107		
ET1				1,43257	1,28715	1,49771	1,24733		
P			1,34520	1,36775	2,44081	0,96317			
<b>Paso II</b>			Especies	C1-C2	C1-O7	C2-C4	O7-H6	C4-C5	C5-H6
			R	1,34181	1,36213	2,49300	0,96322	1,33428	5,01440
		ET2	1,39370	1,29008	1,99238	1,21749	1,41017	1,36650	
Ángulos dihedrales (grados)		ET1	C1-C2-H6-O7	C2-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-H6			
			11,605	-12,024	12,703	-11,352			
		ET2	C1-C2-C4-C5	C2-C4-C5-H6	C4-C5-H6-O7	C5-H6-O7-C1	H6-O7-C1-C2	O7-C1-C2-C4	
			14,313	0,747	21,046	-47,711	51,318	-42,689	
Frecuencia imaginaria (cm <sup>-1</sup> )			ET1		2172,02				
			ET2		1369,62				

\* R: reactivo, P: producto, ET1: primer estado de transición, ET2: segundo estado de transición.

### Análisis de las cargas NBO y de los órdenes de enlace

Los cambios en la distribución electrónica de los átomos involucrados en los estados de transición ET1 y ET2 del rearreglo térmico de la 4-pentenofenona sustituida en el grupo fenilo ( $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ ; R = H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-NH<sub>2</sub>, *p*-Cl, *p*-CN, *p*-CF<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *m*-NH<sub>2</sub>, *m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl, *m*-CN); se llevaron a cabo a través de los análisis de los valores de las cargas NBO mostradas en la tabla 14, de igual forma la variación porcentual de dichas cargas NBO se muestran en la tabla 15 y de los órdenes de enlace en la tabla 16, respectivamente. Las variaciones porcentuales de las cargas NBO ( $\Delta q_{\text{NBO}}(\%)$ ) se obtuvieron a través de la ecuación 13:

$$\Delta q_{\text{NBO}}(\%) = \frac{(q_{\text{ET}} - q_{\text{R}})}{|q_{\text{R}}|} * 100 \quad [\text{Ec. 13}]$$

donde  $q_i$  corresponde a la carga sobre cada átomo involucrado en la formación del estado de transición tanto en el ET como en el reactivo (R).

Al analizarse los valores de las cargas NBO (tabla 14), se observó que en el paso I la presencia de sustituyente en la posición *para* o *meta* en las diferentes especies en estudio no genera cambios notables en la distribución de la densidad electrónica, debido a que las cargas en los átomos, involucrados en la formación tanto del ET1 como el ET2, son similares, es decir, en el paso I las cargas en C1 y H6 son positivas, y negativas en C2 y O7 con una polarización en el sentido:  $\delta^+ \text{C1} \dots \delta^- \text{C2}$  y  $\delta^+ \text{H6} \dots \delta^- \text{O7}$ ; mientras que en el paso II las cargas son positivas en C1 y H6, y negativas en C2, C4, C5 y O7, en el sentido:  $\delta^+ \text{C1} \dots \delta^- \text{C2}$ ,  $\delta^- \text{C4} \dots \delta^- \text{C5}$  y  $\delta^+ \text{H6} \dots \delta^- \text{O7}$ . Observándose, nuevamente que la sustitución en el grupo fenilo de la 4-pentenofenona no genera diferencias estructurales significativas en las especies involucradas en las reacciones evaluadas; que efectivamente existe una localización de cargas electrónicas parciales en los átomos involucrados en los ET1 y ET2; y que los estados de transición por los que atraviesa la 4-pentenofenonas son de baja polaridad.

Por otro lado, al analizarse la variación porcentual de las cargas NBO del rearreglo

térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (tabla 15); se estableció que en el paso I se genera una disminución significativa en la densidad electrónica del átomo H6 involucrado en el ET1, atribuida a que dicho átomo está abandonando su lugar de enlace inicial con el átomo C2 y formando un nuevo enlace simple con O7; asimismo, un aumento ligero de densidad electrónica apreciable en el átomo O7, motivado a que el mismo está sufriendo una ruptura de enlace con el átomo C1 y una formación de enlace con el átomo H6; por otro lado, existe un ligero aumento de la densidad electrónica, no tan apreciable, en los átomos C2 y C1, en C2 atribuido al cambio de un enlace simple a un enlace doble con C1, con el correspondiente cambio de hibridación de  $sp^3$  a  $sp^2$ ; sumado a la ruptura de enlace con H6, y en C1 a que está pasando de un enlace doble a un enlace simple con O7 y de un enlace simple a uno doble con C2. Por el contrario, en el paso II se observa un aumento considerable de densidad electrónica en el átomo C5 involucrado en el ET2, debido a que este pasa de un enlace doble a simple con C4 y forma un nuevo enlace simple con H6, con el subsecuente cambio de hibridación en ambos de  $sp^2$  a  $sp^3$ , por su parte el átomo H6 presenta un ligero aumento de densidad electrónica, adjudicado a que sufre una ruptura del enlace con O7 y a su vez una formación de un enlace simple con C5, ambos con diferencias marcadas de electronegatividad; además, una disminución significativa de densidad electrónica en los átomos C4 y C1, más apreciable en C4 dado que este átomo pasa por una ruptura de enlace doble a simple con C5 y una formación de enlace simple con C2, y menos apreciable en C1, puesto que pasa de un enlace doble a simple con C2 y de un enlace simple a doble con O7; así como, una disminución de densidad electrónica pero no tan significativa en O7 y C2, asignado a que el átomo O7 pasa por una ruptura de enlace con H6 y por una formación de un enlace doble a partir de un enlace simple con C1, y que C2 pasa por una ruptura de enlace doble a simple con C1 y por una formación de un enlace simple con C4. El comportamiento observado en los átomos antes mencionados, confirma que en los ET1 involucrados en las reacciones en estudio existe una migración de un átomo de hidrógeno  $\alpha$  (H6) al oxígeno del grupo carbonilo (O7) y en el ET2 una migración de ese átomo de hidrógeno  $\alpha$  H6 a la posición del carbono  $\delta$  (C5) durante la reacción.

Tabla 14. Cargas NBO del rearreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-NH<sub>2</sub>, *p*-Cl, *p*-CN, *p*-CF<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *m*-NH<sub>2</sub>, *m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl, *m*-CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

Sustituyente (R)	Especies	Paso I				Paso II					
		C1	C2	H6	O7	C1	C2	C4	C5	H6	O7
H	R	0,595	-0,563	0,258	-0,554	0,340	-0,334	-0,216	-0,446	0,505	-0,723
	ET	0,527	-0,639	0,472	-0,672	0,423	-0,320	-0,102	-0,765	0,422	-0,692
	P	0,340	-0,334	0,505	-0,723	0,580	-0,377	-0,235	-0,713	0,260	-0,575
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	R	0,594	-0,563	0,258	-0,557	0,342	-0,336	-0,215	-0,447	0,504	-0,724
	ET	0,527	-0,640	0,470	-0,675	0,424	-0,321	-0,103	-0,766	0,423	-0,694
	P	0,342	-0,336	0,504	-0,724	0,579	-0,376	-0,235	-0,713	0,261	-0,579
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	R	0,589	-0,562	0,259	-0,576	0,342	-0,339	-0,216	-0,447	0,503	-0,724
	ET	0,527	-0,648	0,474	-0,681	0,426	-0,324	-0,104	-0,768	0,424	-0,697
	P	0,342	-0,339	0,503	-0,724	0,578	-0,375	-0,236	-0,713	0,260	-0,585
<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	R	0,590	-0,561	0,255	-0,569	0,345	-0,346	-0,214	-0,449	0,503	-0,726
	ET	0,521	-0,648	0,474	-0,681	0,427	-0,325	-0,106	-0,768	0,425	-0,699
	P	0,345	-0,346	0,503	-0,726	0,576	-0,372	-0,237	-0,713	0,261	-0,590
<i>p</i> -Cl	R	0,595	-0,564	0,259	-0,551	0,338	-0,328	-0,218	-0,444	0,507	-0,723
	ET	0,523	-0,635	0,473	-0,672	0,420	-0,319	-0,099	-0,764	0,421	-0,691
	P	0,338	-0,328	0,507	-0,723	0,579	-0,379	-0,234	-0,714	0,260	-0,574
<i>p</i> -CN	R	0,594	-0,566	0,260	-0,542	0,331	-0,316	-0,220	-0,441	0,508	-0,723
	ET	0,518	-0,629	0,476	-0,667	0,414	-0,314	-0,096	-0,762	0,420	-0,687
	P	0,331	-0,316	0,508	-0,723	0,578	-0,382	-0,232	-0,715	0,260	-0,566

Continuación...

Sustituyente (R)	Especies	Paso I				Paso II					
		C1	C2	H6	O7	C1	C2	C4	C5	H6	O7
<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	R	0,595	-0,565	0,260	-0,545	0,334	-0,322	-0,219	-0,443	0,507	-0,723
	ET	0,523	-0,633	0,474	-0,668	0,417	-0,316	-0,098	-0,763	0,420	-0,689
	P	0,334	-0,322	0,507	-0,723	0,579	-0,380	-0,233	-0,714	0,260	-0,568
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (3')	R	0,596	-0,563	0,258	-0,555	0,340	-0,332	-0,217	-0,446	0,504	-0,723
	ET	0,529	-0,639	0,471	-0,673	0,424	-0,320	-0,103	-0,766	0,422	-0,692
	P	0,340	-0,332	0,504	-0,723	0,580	-0,376	-0,235	-0,713	0,260	-0,576
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (5')	R	0,596	-0,564	0,257	-0,554	0,342	-0,335	-0,215	-0,447	0,504	-0,723
	ET	0,530	-0,641	0,471	-0,672	0,425	-0,321	-0,103	-0,766	0,422	-0,692
	P	0,342	-0,335	0,504	-0,723	0,580	-0,377	-0,235	-0,713	0,260	-0,575
<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (3')	R	0,598	-0,563	0,258	-0,557	0,341	-0,332	-0,216	-0,447	0,503	-0,724
	ET	0,531	-0,639	0,470	-0,675	0,426	-0,319	-0,104	-0,766	0,422	-0,694
	P	0,341	-0,332	0,503	-0,724	0,582	-0,375	-0,235	-0,713	0,259	-0,579
<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (5')	R	0,597	-0,563	0,256	-0,553	0,343	-0,337	-0,215	-0,447	0,503	-0,722
	ET	0,533	-0,643	0,470	-0,670	0,427	-0,322	-0,104	-0,766	0,422	-0,690
	P	0,343	-0,337	0,503	-0,722	0,581	-0,377	-0,236	-0,713	0,260	-0,574
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	R	0,597	-0,563	0,259	-0,557	0,339	-0,329	-0,217	-0,446	0,504	-0,725
	ET	0,529	-0,638	0,471	-0,676	0,424	-0,319	-0,103	-0,766	0,422	-0,694
	P	0,339	-0,329	0,504	-0,725	0,581	-0,376	-0,235	-0,713	0,259	-0,579
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	R	0,597	-0,564	0,259	-0,552	0,340	-0,332	-0,216	-0,446	0,504	-0,723
	ET	0,529	-0,638	0,471	-0,671	0,424	-0,319	-0,103	-0,765	0,422	-0,691
	P	0,334	-0,332	0,504	-0,723	0,581	-0,377	-0,235	-0,713	0,259	-0,573

Continuación...

Sustituyente (R)	Especies	Paso I				Paso II					
		C1	C2	H6	O7	C1	C2	C4	C5	H6	O7
<i>m</i> -Cl (3')	R	0,596	-0,564	0,259	-0,547	0,336	-0,323	-0,219	-0,444	0,506	-0,722
	ET	0,524	-0,633	0,474	-0,669	0,420	-0,318	-0,099	-0,764	0,421	-0,689
	P	0,336	-0,323	0,506	-0,722	0,580	-0,379	-0,234	-0,714	0,260	-0,569
<i>m</i> -Cl (5')	R	0,596	-0,565	0,260	-0,547	0,336	-0,325	-0,218	-0,443	0,507	-0,723
	ET	0,523	-0,633	0,474	-0,670	0,419	-0,318	-0,098	-0,764	0,421	-0,689
	P	0,336	-0,325	0,507	-0,723	0,580	-0,380	-0,233	-0,714	0,259	-0,569
<i>m</i> -CN (3')	R	0,596	-0,565	0,260	-0,543	0,333	-0,318	-0,221	-0,442	0,508	-0,722
	ET	0,520	-0,630	0,476	-0,667	0,417	-0,318	-0,095	-0,763	0,420	-0,687
	P	0,333	-0,318	0,508	-0,722	0,579	-0,382	-0,233	-0,715	0,260	-0,565
<i>m</i> -CN (5')	R	0,596	-0,566	0,261	-0,544	0,333	-0,320	-0,220	-0,441	0,508	-0,723
	ET	0,519	-0,629	0,476	-0,669	0,416	-0,316	-0,095	-0,763	0,420	-0,689
	P	0,333	-0,320	0,508	-0,723	0,580	-0,382	-0,232	-0,715	0,259	-0,567

\* R: reactivo, P: producto, ET: estado de transición.

Tabla 15. Variación porcentual de cargas NBO  $\Delta q_{\text{NBO}}$  (%) del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-NH<sub>2</sub>, *p*-Cl, *p*-CN, *p*-CF<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *m*-NH<sub>2</sub>, *m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl, *m*-CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

Diferencia de carga	Sustituyente (R)	Paso I				Paso II					
		C1	C2	H6	O7	C1	C2	C4	C5	H6	O7
$\Delta q_{\text{NBO}}$ (%)	H	-11,390	-13,121	+81,853	-21,558	+24,706	+3,916	+52,315	-71,525	-16,270	+4,426
	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-11,279	-13,677	+82,171	-21,185	+23,977	+4,464	+52,093	-71,365	-16,071	+4,144
	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	-11,298	-14,413	+82,490	-20,959	+24,561	+4,425	+51,852	-71,812	-15,706	+3,729
	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	-11,695	-15,508	+85,882	-19,684	+23,768	+6,069	+50,467	-71,047	-15,507	+3,719
	<i>p</i> -Cl	-12,101	-12,589	+82,625	-21,960	+24,260	+2,744	+54,587	-72,072	-16,963	+4,426
	<i>p</i> -CN	-12,795	-11,131	+83,077	-23,063	+25,076	+0,633	+56,364	-72,789	-17,323	+4,979
	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	-12,101	-12,035	+82,308	-22,569	+24,850	+1,863	+55,251	-72,235	-17,160	+4,703
	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (3')	-11,242	-13,499	+82,558	-21,261	+24,706	+3,614	+52,535	-71,749	-16,270	+4,288
	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (5')	-11,074	-13,652	+83,268	-21,300	+24,269	+4,179	+52,093	-71,365	-16,270	+4,288
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (3')	-11,204	-13,499	+82,171	-21,185	+24,927	+3,916	+51,852	-71,365	-16,103	+4,144
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (5')	-10,720	-14,210	+83,594	-21,157	+24,490	+4,451	+51,628	-71,365	-16,103	+4,432
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	-11,390	-13,321	+81,853	-21,364	+25,074	+3,040	+52,534	-71,749	-16,270	+4,276
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	-11,390	-13,121	+81,853	-21,558	+24,706	+3,916	+52,315	-71,525	-16,270	+4,426
	<i>m</i> -Cl (3')	-12,081	-12,234	+83,012	-22,303	+25,000	+1,548	+54,795	-72,072	-16,798	+4,571
	<i>m</i> -Cl (5')	-12,248	-12,035	+82,308	-22,486	+24,702	+2,154	+55,046	-72,460	-16,963	+4,703
	<i>m</i> -CN (3')	-12,752	-11,504	+83,077	-22,836	+25,225	0,000	+57,014	-72,624	-17,323	+4,848
	<i>m</i> -CN (5')	-12,919	-11,131	+82,375	-22,978	+24,925	+1,250	+56,818	-73,016	-17,323	+4,703

\* R: reactivo, P: producto, ET: estado de transición, (-): aumenta densidad electrónica, (+): disminuye densidad electrónica.

Al analizar los órdenes de enlace calculados para el rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente (H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-NH<sub>2</sub>, *p*-Cl, *p*-CN, *p*-CF<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *m*-NH<sub>2</sub>, *m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl, *m*-CN) en el grupo fenilo (tabla 16); se observa que para los mismos, tanto en la posición *para* o *meta* en las diferentes especies estudiadas, los parámetros reflejados en dicha tabla son similares a los de la 4-pentenofenona, donde la coordenada que más progresa de los átomos involucrados en la formación del ET1 (figura 28), es la elongación del enlace C2-H6, correspondiente a la ruptura del enlace, seguida de la elongación del enlace C1-O7 (cambio de doble enlace a enlace sencillo), de la formación del enlace O7-H6; y finalmente la disminución de la longitud de enlace entre C1-C2, atribuido al cambio de hibridación de *sp*<sup>3</sup> a *sp*<sup>2</sup> en C2; asimismo, que la coordenada que más progresa de los átomos involucrados en el ET2 (figura 28), es la elongación del enlace C4-C5, generado por el alargamiento del enlace al pasar de un enlace doble a sencillo, continuada de la elongación de O7-H6 (ruptura del enlace simple), de la formación del enlace simple entre C5-H6, paso de un doble enlace entre C1-C2 a un enlace simple y formación del enlace simple entre C2-C4, simultáneamente, ya que las coordenadas de reacción involucradas presentan evoluciones de enlace prácticamente similares, y finalmente el cambio de enlace de uno sencillo a doble entre C1-O7.

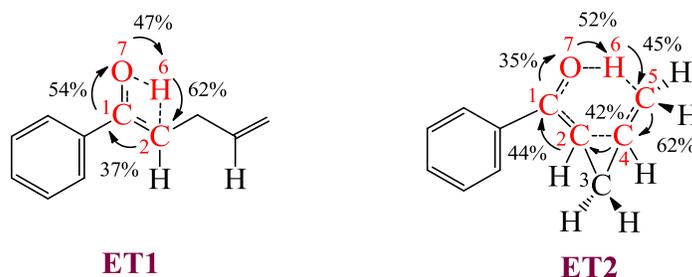


Figura 28. Porcentajes de evolución de enlace (%Ev) en ET1 y ET2 del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona, a través del mecanismo I.

Resultados que sugieren que las reacciones en estudio son asincrónicas, con los valores de sincronidad ( $S_p$ ) entre 0,8924-0,8972 (paso I) y entre 0,9115-0,9139 (paso II); siendo este último el menos asincrónico.

Tabla 16. Órdenes de enlace calculados para el rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-NH<sub>2</sub>, *p*-Cl, *p*-CN, *p*-CF<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *m*-NH<sub>2</sub>, *m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl, *m*-CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

Sustituyente (R)	Paso	Enlace	$B_i^R$	$B_i^{ET}$	$B_i^P$	%Ev	$S_y$
H	I	C1-C2	0,9907	1,2843	1,7759	37,392	0,8925
		C1-O7	1,7902	1,3659	1,0016	53,804	
		C2-H6	0,8936	0,3366	0,0012	62,416	
		O7-H6	0,0163	0,3460	0,7246	46,548	
	II	C1-C2	1,7759	1,4384	1,0155	44,384	0,9131
		C1-O7	1,0016	1,2612	1,7486	34,752	
		C2-C4	0,0139	0,3938	0,9173	42,052	
		O7-H6	0,7246	0,3517	0,0061	51,900	
		C4-C5	1,9832	1,3909	1,0226	61,659	
		C5-H6	0,0002	0,4114	0,9114	45,127	
<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	I	C1-C2	0,9898	1,2798	1,7744	36,962	0,8908
		C1-O7	1,7858	1,3616	1,0008	54,031	
		C2-H6	0,8940	0,3377	0,0012	62,310	
		O7-H6	0,0162	0,3466	0,7249	46,621	
	II	C1-C2	1,7744	1,4364	1,0147	44,491	0,9135
		C1-O7	1,0008	1,2590	1,7441	34,737	
		C2-C4	0,0137	0,3952	0,9182	42,178	
		O7-H6	0,7249	0,3534	0,0062	51,691	
		C4-C5	1,9833	1,3906	1,0225	61,688	
		C5-H6	0,0002	0,4092	0,9111	44,901	

Continuación...

Sustituyente (R)	Paso	Enlace	$B_i^R$	$B_i^{ET}$	$B_i^P$	%Ev	$S_y$
<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	I	C1-C2	0,9888	1,2728	1,7712	36,274	0,8872
		C1-O7	1,7767	1,3523	0,9998	54,612	
		C2-H6	0,8946	0,3386	0,0011	62,227	
		O7-H6	0,0159	0,3475	0,7254	46,765	
	II	C1-C2	1,7712	1,4336	1,0128	44,748	0,9141
		C1-O7	0,9998	1,2560	1,7357	34,814	
		C2-C4	0,0152	0,3969	0,9191	42,228	
		O7-H6	0,7254	0,3546	0,0063	51,564	
		C4-C5	1,9814	1,3896	1,0226	61,723	
		C5-H6	0,0002	0,4076	0,9111	44,725	
<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	I	C1-C2	0,9878	1,2552	1,7695	34,207	0,8829
		C1-O7	1,7606	1,3451	0,9983	54,506	
		C2-H6	0,8951	0,3345	0,0011	62,707	
		O7-H6	0,0149	0,3561	0,7259	47,989	
	II	C1-C2	1,7695	1,4300	1,0105	44,730	0,9149
		C1-O7	0,9983	1,2517	1,7273	34,760	
		C2-C4	0,0140	0,3994	0,9211	42,487	
		O7-H6	0,7259	0,3586	0,0064	51,049	
		C4-C5	1,9828	1,3900	1,0223	61,718	
		C5-H6	0,0002	0,4027	0,9107	44,206	

Continuación...

Sustituyente (R)	Paso	Enlace	$B_i^R$	$B_i^{ET}$	$B_i^P$	%Ev	$S_y$
<i>p</i> -Cl	I	C1-C2	0,9916	1,2887	1,7754	37,905	0,8929
		C1-O7	1,7919	1,3650	1,0020	54,045	
		C2-H6	0,8931	0,3355	0,0012	62,518	
		O7-H6	0,0163	0,3441	0,7228	46,398	
	II	C1-C2	1,7754	1,4410	1,0155	44,163	0,9124
		C1-O7	1,0020	1,2619	1,7486	34,820	
		C2-C4	0,0134	0,3902	0,9173	41,769	
		O7-H6	0,7228	0,3487	0,0061	52,190	
		C4-C5	1,9838	1,3923	1,0226	61,544	
		C5-H6	0,0002	0,4142	0,9114	45,434	
<i>p</i> -CN	I	C1-C2	0,9938	1,2998	1,7734	39,251	0,8967
		C1-O7	1,8006	1,3712	1,0034	53,864	
		C2-H6	0,8918	0,3337	0,0012	62,666	
		O7-H6	0,0166	0,3408	0,7211	46,018	
	II	C1-C2	1,7734	1,4430	1,0218	43,960	0,9115
		C1-O7	1,0034	1,2657	1,7555	34,876	
		C2-C4	0,0133	0,3873	0,9125	41,592	
		O7-H6	0,7211	0,3443	0,0059	52,684	
		C4-C5	1,9841	1,3923	1,0230	61,575	
		C5-H6	0,0002	0,4195	0,9117	46,001	

Continuación...

Sustituyente (R)	Paso	Enlace	$B_i^R$	$B_i^{ET}$	$B_i^P$	%Ev	$S_y$
<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	I	C1-C2	0,9928	1,2948	1,7756	38,579	0,8959
		C1-O7	1,7988	1,3716	1,0032	53,695	
		C2-H6	0,8922	0,3345	0,0012	62,592	
		O7-H6	0,0166	0,3433	0,7221	46,308	
	II	C1-C2	1,7756	1,4426	1,0195	44,042	0,9118
		C1-O7	1,0032	1,2648	1,7552	34,787	
		C2-C4	0,0137	0,3890	0,9139	41,691	
		O7-H6	0,7221	0,3465	0,0058	52,436	
		C4-C5	1,9837	1,3920	1,0229	61,584	
		C5-H6	0,0002	0,4171	0,9119	45,728	
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (3')	I	C1-C2	0,9904	1,2832	1,7754	37,299	0,8920
		C1-O7	1,7896	1,3646	1,0012	53,907	
		C2-H6	0,8938	0,3370	0,0011	62,372	
		O7-H6	0,0162	0,3463	0,7253	46,552	
	II	C1-C2	1,7754	1,4376	1,0139	44,360	0,9131
		C1-O7	1,0012	1,2610	1,7483	34,774	
		C2-C4	0,0149	0,3947	0,9177	42,069	
		O7-H6	0,7253	0,3523	0,0059	51,849	
		C4-C5	1,9815	1,3901	1,0227	61,681	
		C5-H6	0,0002	0,4110	0,9118	45,064	

Continuación...

Sustituyente (R)	Paso	Enlace	$B_i^R$	$B_i^{ET}$	$B_i^P$	%Ev	$S_y$
<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (5')	<b>I</b>	C1-C2	0,9903	1,2808	1,7756	36,992	0,8920
		C1-O7	1,7897	1,3663	1,0018	53,738	
		C2-H6	0,8947	0,3371	0,0012	62,406	
		O7-H6	0,0159	0,3476	0,7250	46,778	
	<b>II</b>	C1-C2	1,7756	1,4364	1,0136	44,514	0,9133
		C1-O7	1,0018	1,2620	1,7492	34,814	
		C2-C4	0,0137	0,3960	0,9176	42,295	
		O7-H6	0,7250	0,3517	0,0059	51,912	
		C4-C5	1,9833	1,3890	1,0227	61,868	
		C5-H6	0,0002	0,4117	0,9118	45,140	
<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (3')	<b>I</b>	C1-C2	0,9907	1,2838	1,7757	37,338	0,8920
		C1-O7	1,7888	1,3635	1,0006	53,958	
		C2-H6	0,8935	0,3373	0,0011	62,326	
		O7-H6	0,0163	0,3464	0,7257	46,532	
	<b>II</b>	C1-C2	1,7757	1,4377	1,0144	44,398	0,9133
		C1-O7	1,0006	1,2595	1,7474	34,668	
		C2-C4	0,0149	0,3958	0,9177	42,191	
		O7-H6	0,7257	0,3540	0,0060	51,646	
		C4-C5	1,9813	1,3896	1,0227	61,725	
		C5-H6	0,0002	0,4094	0,9118	44,888	

Continuación...

Sustituyente (R)	Paso	Enlace	$B_i^R$	$B_i^{ET}$	$B_i^P$	%Ev	$S_y$
<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (5')	I	C1-C2	0,9897	1,2783	1,7767	36,671	0,8918
		C1-O7	1,7915	1,3696	1,0022	53,452	
		C2-H6	0,8948	0,3376	0,0012	62,354	
		O7-H6	0,0162	0,3483	0,7257	46,808	
	II	C1-C2	1,7767	1,4350	1,0128	44,731	0,9140
		C1-O7	1,0022	1,2640	1,7518	34,925	
		C2-C4	0,0139	0,3976	0,9184	42,421	
		O7-H6	0,7257	0,3523	0,0060	51,883	
		C4-C5	1,9831	1,3884	1,0226	61,916	
		C5-H6	0,0002	0,4112	0,9114	45,105	
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	I	C1-C2	0,9912	1,2854	1,7762	37,478	0,8924
		C1-O7	1,7879	1,3620	0,9998	54,041	
		C2-H6	0,8932	0,3363	0,0012	62,433	
		O7-H6	0,0162	0,3463	0,7244	46,611	
	II	C1-C2	1,7762	1,4390	1,0159	44,351	0,9131
		C1-O7	0,9998	1,2588	1,7457	34,723	
		C2-C4	0,0148	0,3945	0,9171	42,081	
		O7-H6	0,7244	0,3523	0,0060	51,796	
		C4-C5	1,9819	1,3900	1,0227	61,708	
		C5-H6	0,0002	0,4110	0,9118	45,064	

Continuación...

Sustituyente (R)	Paso	Enlace	$B_i^R$	$B_i^{ET}$	$B_i^P$	%Ev	$S_y$
<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	I	C1-C2	0,9914	1,2866	1,7781	37,524	0,8934
		C1-O7	1,7930	1,3685	1,0016	53,639	
		C2-H6	0,8929	0,3371	0,0012	62,330	
		O7-H6	0,0163	0,3456	0,7248	46,478	
	II	C1-C2	1,7781	1,4393	1,0151	44,404	0,9131
		C1-O7	1,0016	1,2624	1,7521	34,750	
		C2-C4	0,0136	0,3942	0,9170	42,130	
		O7-H6	0,7248	0,3519	0,0059	51,871	
		C4-C5	1,9834	1,3903	1,0228	61,743	
		C5-H6	0,0002	0,4115	0,9120	45,108	
<i>m</i> -Cl (3')	I	C1-C2	0,9921	1,2927	1,7752	38,386	0,8945
		C1-O7	1,7972	1,3698	1,0033	53,835	
		C2-H6	0,8927	0,3345	0,0012	62,614	
		O7-H6	0,0164	0,3430	0,7225	46,254	
	II	C1-C2	1,7752	1,4414	1,0171	44,031	0,9120
		C1-O7	1,0033	1,2654	1,7552	34,858	
		C2-C4	0,0147	0,3901	0,9150	41,697	
		O7-H6	0,7225	0,3471	0,0057	52,372	
		C4-C5	1,9821	1,3917	1,0229	61,551	
		C5-H6	0,0002	0,4161	0,9120	45,613	

Continuación...

Sustituyente (R)	Paso	Enlace	$B_i^R$	$B_i^{ET}$	$B_i^P$	%Ev	$S_y$
<i>m</i> -Cl (5')	I	C1-C2	0,9929	1,2952	1,7776	38,524	0,8945
		C1-O7	1,7966	1,3684	1,0024	53,916	
		C2-H6	0,8922	0,3350	0,0012	62,536	
		O7-H6	0,0164	0,3420	0,7226	46,106	
	II	C1-C2	1,7776	1,4426	1,0179	44,096	0,9120
		C1-O7	1,0024	1,2643	1,7543	34,832	
		C2-C4	0,0134	0,3896	0,9144	41,754	
		O7-H6	0,7226	0,3475	0,0058	52,330	
		C4-C5	1,9838	1,3917	1,0230	61,626	
		C5-H6	0,0002	0,4160	0,9123	45,587	
<i>m</i> -CN (3')	I	C1-C2	0,9934	1,2995	1,7759	39,118	0,8958
		C1-O7	1,8012	1,3719	1,0041	53,858	
		C2-H6	0,8922	0,3332	0,0012	62,738	
		O7-H6	0,0166	0,3402	0,7209	45,946	
	II	C1-C2	1,7759	1,4445	1,0196	43,818	0,9112
		C1-O7	1,0041	1,2678	1,7580	34,978	
		C2-C4	0,0146	0,3866	0,9131	41,402	
		O7-H6	0,7209	0,3434	0,0057	52,782	
		C4-C5	1,9824	1,3927	1,0231	61,472	
		C5-H6	0,0002	0,4200	0,9120	46,041	

Continuación...

Sustituyente (R)	Paso	Enlace	$B_i^R$	$B_i^{ET}$	$B_i^P$	%Ev	$S_y$
<i>m</i> -CN (5')	I	C1-C2	0,9943	1,3023	1,7785	39,276	0,8958
		C1-O7	1,8000	1,3693	1,0027	54,020	
		C2-H6	0,8914	0,3332	0,0012	62,705	
		O7-H6	0,0166	0,3399	0,7210	45,897	
	II	C1-C2	1,7785	1,4463	1,0212	43,866	0,9113
		C1-O7	1,0027	1,2650	1,7551	34,862	
		C2-C4	0,0133	0,3856	0,9121	41,422	
		O7-H6	0,7210	0,3448	0,0058	52,601	
		C4-C5	1,9841	1,3933	1,0232	61,484	
		C5-H6	0,0002	0,4188	0,9124	45,889	

\* R: reactivo, P: producto, ET: estado de transición.

Los cambios en la distribución electrónica de los átomos involucrados en la formación de los ET1 y ET2 del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona sustituida en C2 ( $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{CHR}'\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ) y C4 ( $\text{CH}_2\text{CR}''\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ) con  $\text{R}'$  o  $\text{R}'' = \text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{Cl}, \text{CN}$ ; se obtuvieron a través de los análisis de los valores de las cargas NBO (tablas 17 y 18), las variaciones porcentuales de las cargas NBO mostradas en la tabla 19, y la variación de los órdenes de enlace reportados en las tablas 20 y 21.

Al analizar los valores de las cargas NBO (tablas 17 y 18), se observó que si la sustitución se efectúa en C2 el comportamiento electrónico de los átomos involucrados en los ET1 y ET2 son distintas a los que se tiene para las diferentes especies involucradas en el rearrreglo de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo, debido a que en el paso I y en el paso II, se tiene que  $\delta^+ \text{C1} \dots \delta^+ \text{C2}$  y  $\delta^+ \text{H6} \dots \delta^- \text{O7}$ . Por el contrario, si la sustitución se efectúa en C4 el comportamiento electrónico de los átomos involucrados en el ET1 en las reacciones en estudio son similares a la que se tiene para la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo con  $\delta^+ \text{C1} \dots \delta^- \text{C2}$  y  $\delta^+ \text{H6} \dots \delta^- \text{O7}$  (paso I), pero distinta a la que se tiene en el paso II, es decir,  $\delta^+ \text{C1} \dots \delta^- \text{C2}$ ,  $\delta^+ \text{C4} \dots \delta^- \text{C5}$  y  $\delta^+ \text{H6} \dots \delta^- \text{O7}$ . Resultados, que permitieron corroborar nuevamente que la sustitución en C2 y C4, afecta la ocurrencia de la reacción.

Por otro lado, al analizarse la variación porcentual de las cargas NBO de la 4-pentenofenona con sustituyente en C2 y C4 visualizadas en la tabla 19; se pudo notar que la variación de la densidad electrónica de los átomos involucrados al pasar de reactivo al ET1 y posteriormente al ET2, presenta la misma tendencia obtenida para la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo, atribuido a las elongaciones y acortamientos de los enlace implicados en cada caso. Sin embargo, las proporciones de los cambios de densidad electrónica no fueron similares, atribuido a que la sustitución en C2 y C4 afecta la reacción como ya se ha mencionado.

Tabla 17. Cargas NBO del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C2 (CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, Cl y CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

Sustituyente (R')	Especies	Paso I				Paso II					
		C1	C2	H6	O7	C1	C2	C4	C5	H6	O7
CH <sub>3</sub>	R	0,600	-0,343	0,252	-0,556	0,333	-0,112	-0,219	-0,446	0,502	-0,726
	ET	0,528	-0,407	0,472	-0,674	0,428	-0,103	-0,103	-0,762	0,417	-0,690
	P	0,333	-0,112	0,502	-0,726	0,592	-0,167	-0,249	-0,709	0,249	-0,548
NH <sub>2</sub>	R	0,591	-0,145	0,250	-0,553	0,241	0,121	-0,227	-0,451	0,500	-0,741
	ET	0,509	-0,205	0,431	-0,668	0,368	0,111	-0,117	-0,758	0,405	-0,694
	P	0,241	0,121	0,500	-0,741	0,572	0,014	-0,252	-0,712	0,249	-0,549
Cl	R	0,579	-0,310	0,269	-0,537	0,325	-0,134	-0,224	-0,431	0,503	-0,712
	ET	0,541	-0,433	0,476	-0,643	0,413	-0,137	-0,088	-0,763	0,413	-0,677
	P	0,325	-0,134	0,503	-0,712	0,575	-0,165	-0,252	-0,713	0,252	-0,539
CN	R	0,612	-0,440	0,299	-0,533	0,428	-0,254	-0,229	-0,424	0,513	-0,701
	ET	0,600	-0,551	0,491	-0,633	0,490	-0,250	-0,054	-0,772	0,418	-0,673
	P	0,428	-0,254	0,513	-0,701	0,602	-0,277	-0,208	-0,717	0,259	-0,550

Tabla 18. Cargas NBO del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C4 (CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, Cl y CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

Sustituyente (R <sup>''</sup> )	Especies	Paso I				Paso II					
		C1	C2	H6	O7	C1	C2	C4	C5	H6	O7
CH <sub>3</sub>	R	0,597	-0,565	0,257	-0,553	0,340	-0,337	-0,009	-0,450	0,504	-0,723
	ET	0,527	-0,640	0,469	-0,673	0,422	-0,328	0,120	-0,764	0,424	-0,697
	P	0,340	-0,337	0,504	-0,723	0,582	-0,373	-0,034	-0,703	0,263	-0,572
NH <sub>2</sub>	R	0,594	-0,566	0,270	-0,558	0,336	-0,339	0,187	-0,559	0,505	-0,725
	ET	0,503	-0,613	0,488	-0,700	0,403	-0,401	0,385	-0,819	0,409	-0,740
	P	0,336	-0,339	0,505	-0,725	0,574	-0,399	0,168	-0,710	0,265	-0,581
Cl	R	0,596	-0,569	0,272	-0,556	0,355	-0,337	-0,023	-0,459	0,512	-0,728
	ET	0,527	-0,639	0,477	-0,667	0,430	-0,319	0,066	-0,778	0,423	-0,690
	P	0,355	-0,337	0,512	-0,728	0,582	-0,374	-0,036	-0,719	0,268	-0,566
CN	R	0,597	-0,572	0,272	-0,555	0,360	-0,354	-0,137	-0,362	0,504	-0,715
	ET	0,537	-0,651	0,478	-0,658	0,438	-0,292	-0,035	-0,720	0,425	-0,678
	P	0,360	-0,354	0,504	-0,715	0,580	-0,340	-0,151	-0,696	0,268	-0,561

Tabla 19. Variación porcentual de cargas NBO  $\Delta q_{\text{NBO}}$ (%) del rearreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C2 y C4 (H, CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, Cl y CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

Sustituyente	Especie sustituida	Diferencia de carga $\Delta q_{\text{NBO}}$ (%)									
		Paso I				Paso II					
		C1	C2	H6	O7	C1	C2	C4	C5	H6	O7
(R')	H	-11,428	-13,499	+82,945	-21,300	+24,411	+4,192	+52,778	-71,525	-16,436	+4,288
	CH <sub>3</sub>	-12,000	-18,659	+87,302	-21,223	+28,528	+8,036	+52,968	-70,852	-16,932	+4,959
	NH <sub>2</sub>	-13,875	-41,379	+72,400	-20,796	+52,697	-8,264	+48,458	-68,071	-19,000	+6,343
	Cl	-6,563	-39,677	+76,952	-19,706	+27,077	-2,239	+60,714	-77,030	-17,893	+4,916
	CN	-1,961	-25,227	+64,214	-18,762	+14,486	+1,575	+76,419	-82,075	-18,519	+3,994
(R'')	CH <sub>3</sub>	-11,725	-13,274	+82,490	-21,700	+24,118	+2,671	+1433,333	-69,778	-15,873	+3,596
	NH <sub>2</sub>	-15,320	-8,304	+80,741	-25,448	+19,940	-18,289	+74,453	-98,895	-15,675	+5,175
	Cl	-11,577	-12,302	+75,368	-19,964	+21,127	+5,341	+386,957	-69,499	-17,383	+5,220
	CN	-10,050	-13,811	+75,735	-18,559	+21,667	+17,514	+105,882	-46,512	-19,010	-2,069

\* R: reactivo, P: producto, ET: estado de transición, (-): aumenta densidad electrónica, (+): disminuye densidad electrónica.

Por otro lado, al analizar los valores de los órdenes de enlace del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C2 y C4, mostrados en la tabla 20 y 21, respectivamente; se determinó que cuando la 4-pentenofenona se sustituye en C2 por grupos dadores y atractores (débiles y fuertes), y en C4 por grupos dadores ( $\text{CH}_3$ ) débiles, y atractores débiles y fuertes (Cl y CN); respectivamente, el orden de evolución de enlace de los átomos involucrados en ET1 son similares a los de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo, pero cuando C4 esta sustituido por grupos dadores fuertes ( $\text{NH}_2$ ), el comportamiento en este caso es diferente, ya que la evolución del enlace de C1-C2 y O7-H6 son prácticamente simultáneos, y de C2-H6 y C1-O7 asincrónicos. Por otro lado, se apreció que el orden de evolución de enlace de los átomos involucrados en ET2, cuando está sustituido C2 por grupos dadores débiles ( $\text{CH}_3$ ) y atractores fuertes (CN), y C4 por grupos atractores fuertes (CN) son similares a los de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo, pero distinto cuando C2 esta sustituido por grupos dadores fuertes ( $\text{NH}_2$ ) y atractores débiles (Cl), adjudicado a que la evolución de enlace de C5-H6, C1-C2 y C2-C4 al igual que los otros enlaces (C4-C5, O7-H6 y C1-O7) no ocurren en la misma proporción, es decir hay mayor diferencia en las evoluciones de los enlaces, como en el caso en que C4 se sustituye con grupos dadores débiles y fuertes ( $\text{CH}_3$  y  $\text{NH}_2$ ), y tractors débiles (Cl) como puede observarse en la tabla 21.

En atención a lo anterior, se determinó que no en todas las reacciones evaluadas la 4-pentenofenona con sustitución en C2 y C4, el orden en que evolucionan los enlaces en el ET1 y ET2 se comportan como los obtenidos para la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo, atribuido a que los sustituyentes en C2 y C4 afectan la reacción, por lo que los ET en estos casos son de alta polaridad. Asimismo, que el mecanismo de reacción de las reacciones en este estudio definitivamente son asincrónicas, de acuerdo con los valores de sincronicidad ( $S_y$ ) obtenidos cuando la sustitución se efectúa en C2 y C4 los cuales oscilan con sustitución en C2 entre 0,8694-0,9036 (paso I) y entre 0,8834-0,9055 (paso II), y en C4 entre 0,8766-0,8917 (paso I) y entre 0,7684-0,9181 (paso II).

Tabla 20. Órdenes de enlace calculados para el rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C2 (CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, Cl y CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

Sustituyente (R')	Paso	Enlace	$B_i^R$	$B_i^{ET}$	$B_i^P$	%Ev	$S_y$
CH <sub>3</sub>	I	C1-C2	0,9714	1,2736	1,7514	38,744	0,8941
		C1-O7	1,7918	1,3608	0,9906	53,794	
		C2-H6	0,8872	0,3259	0,0014	63,366	
		O7-H6	0,0122	0,3431	0,7268	46,306	
	II	C1-C2	1,7514	1,4106	0,9659	43,386	0,9055
		C1-O7	0,9906	1,2648	1,7911	34,254	
		C2-C4	0,0116	0,3884	0,9288	41,082	
		O7-H6	0,7268	0,3432	0,0012	52,866	
		C4-C5	1,9830	1,3814	1,0213	62,556	
		C5-H6	0,0002	0,4232	0,9205	45,963	
NH <sub>2</sub>	I	C1-C2	0,9557	1,2420	1,6961	38,668	0,9036
		C1-O7	1,7938	1,3557	0,9588	52,467	
		C2-H6	0,8831	0,3380	0,0040	62,006	
		O7-H6	0,0125	0,3512	0,7348	46,892	
	II	C1-C2	1,6961	1,3920	0,9598	41,301	0,8834
		C1-O7	0,9588	1,2534	1,7869	35,575	
		C2-C4	0,0113	0,3383	0,9179	36,068	
		O7-H6	0,7348	0,3239	0,0017	56,050	
		C4-C5	1,9787	1,3799	1,0214	62,551	
		C5-H6	0,0001	0,4495	0,9202	48,842	

Continuación...

Sustituyente (R')	Paso	Enlace	$B_i^R$	$B_i^{ET}$	$B_i^P$	%Ev	$S_y$
Cl	I	C1-C2	0,9582	1,2126	1,7302	32,953	0,8869
		C1-O7	1,7964	1,3800	1,0000	52,285	
		C2-H6	0,8812	0,3218	0,0013	63,575	
		O7-H6	0,0106	0,3620	0,7235	49,292	
	II	C1-C2	1,7302	1,3977	0,9599	43,165	0,8995
		C1-O7	1,0000	1,2772	1,7856	35,285	
		C2-C4	0,0133	0,3744	0,9339	39,224	
		O7-H6	0,7235	0,3263	0,0018	55,037	
		C4-C5	1,9841	1,3835	1,0173	62,122	
		C5-H6	0,0003	0,4403	0,9193	47,878	
CN	I	C1-C2	0,9333	1,1374	1,6390	37,905	0,8694
		C1-O7	1,8093	1,4257	1,0405	54,045	
		C2-H6	0,8521	0,3173	0,0011	62,518	
		O7-H6	0,0125	0,3536	0,7154	46,398	
	II	C1-C2	1,6390	1,3438	0,9578	44,163	0,9008
		C1-O7	1,0405	1,3172	1,7769	34,820	
		C2-C4	0,0089	0,3450	0,8783	41,769	
		O7-H6	0,7154	0,3116	0,0036	52,190	
		C4-C5	1,9843	1,3931	1,0223	61,544	
		C5-H6	0,0003	0,4460	0,9144	45,434	

Tabla 21. Órdenes de enlace calculados para el rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en C4 (CH<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>, Cl y CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

Sustituyente (R <sup>''</sup> )	Paso	Enlace	$B_i^R$	$B_i^{ET}$	$B_i^P$	%Ev	$S_y$
CH <sub>3</sub>	I	C1-C2	0,9909	1,2849	1,7759	37,452	0,8917
		C1-O7	1,7907	1,3646	1,0020	54,026	
		C2-H6	0,8940	0,3399	0,0012	62,063	
		O7-H6	0,0161	0,3431	0,7240	46,193	
	II	C1-C2	1,7759	1,4657	0,0591	18,068	0,8337
		C1-O7	1,0020	1,2615	1,7523	34,586	
		C2-C4	0,0122	0,3561	0,9008	38,701	
		O7-H6	0,7240	0,3369	0,0055	53,876	
		C4-C5	1,9296	1,3633	1,0067	61,361	
		C5-H6	0,0002	0,4255	0,9214	46,168	
NH <sub>2</sub>	I	C1-C2	0,9937	1,3216	1,7771	41,856	0,8766
		C1-O7	1,7861	1,3404	0,9984	56,582	
		C2-H6	0,8864	0,3152	0,0012	64,528	
		O7-H6	0,0162	0,3100	0,7254	41,427	
	II	C1-C2	1,7771	1,5427	1,0275	31,270	0,7684
		C1-O7	0,9984	1,2626	1,7353	35,853	
		C2-C4	0,0097	0,1716	0,8686	18,850	
		O7-H6	0,7254	0,2495	0,0058	66,134	
		C4-C5	1,8232	1,2534	1,0059	69,717	
		C5-H6	0,0003	0,5293	0,9091	58,209	

Continuación...

Sustituyente (R <sup>n</sup> )	Paso	Enlace	$B_i^R$	$B_i^{ET}$	$B_i^P$	%Ev	$S_y$
Cl	I	C1-C2	0,9900	1,7688	1,2757	36,685	0,8902
		C1-O7	1,7876	1,0109	1,3784	52,684	
		C2-H6	0,8856	0,0013	0,3321	62,592	
		O7-H6	0,0154	0,7072	0,3335	45,981	
	II	C1-C2	1,7688	0,9955	1,4354	43,114	0,9033
		C1-O7	1,0109	1,7596	1,2707	34,700	
		C2-C4	0,0146	0,9203	0,3760	39,903	
		O7-H6	0,7072	0,0051	0,3345	53,084	
		C4-C5	1,9249	1,0179	1,3589	62,403	
		C5-H6	0,0003	0,8992	0,4270	47,469	
CN	I	C1-C2	0,9882	1,2565	1,7302	34,472	0,8878
		C1-O7	1,7874	1,3898	1,0000	50,566	
		C2-H6	0,8869	0,3370	0,0013	62,079	
		O7-H6	0,0151	0,3400	0,7235	45,715	
	II	C1-C2	1,7665	1,4072	0,9599	46,421	0,9181
		C1-O7	1,0111	1,2690	1,7856	34,277	
		C2-C4	0,0125	0,3765	0,9339	41,481	
		O7-H6	0,7258	0,3554	0,0018	51,409	
		C4-C5	1,8783	1,3429	1,0173	60,484	
		C5-H6	0,0001	0,4403	0,4040	44,556	

### Análisis de los índices globales de reactividad

Dado que con el estudio realizado de los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación se determinó que los sustituyentes en el grupo fenilo de la 4-pentenofenona influyen ligeramente en la reactividad del rearrreglo térmico de las mismas. Se decidió realizar un análisis de reactividad a las estructuras que participan en las diferentes reacciones en estudio, con la finalidad de apreciar desde otro punto de vista su comportamiento reactivo; determinándose los valores de energía HOMO y LUMO, y de brecha de energía ( $\Delta E$ ), asimismo, algunos parámetros de reactividad (dureza ( $\eta$ ), blandura ( $S$ ), potencial químico electrónico ( $\mu$ ), electronegatividad ( $\chi$ ) y electrofílicidad ( $W$ ) a nivel global), con el funcional/base M062X/6-31G(d,p) mostrados en las tablas 22 y 23, respectivamente.

Al observarse los valores reflejados de  $\Delta E$  del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona en la tabla 22, puede apreciarse que las especies ET1, ET2 y el producto intermedio ( $I$ ) que participan en dicha reacción son apreciablemente más reactivas que la misma. Sin embargo, la 4-pentenofenona es ligeramente más reactiva que el producto ( $P$ ) (figura 29); debido a que un aumento de  $\Delta E$  indica un aumento en la estabilidad y menor reactividad electrónica, mientras que una disminución de  $\Delta E$  sugiere un aumento en la reactividad electrónica y mayor disposición del sistema a la transferencia electrónica, es decir, sistemas más polarizables.

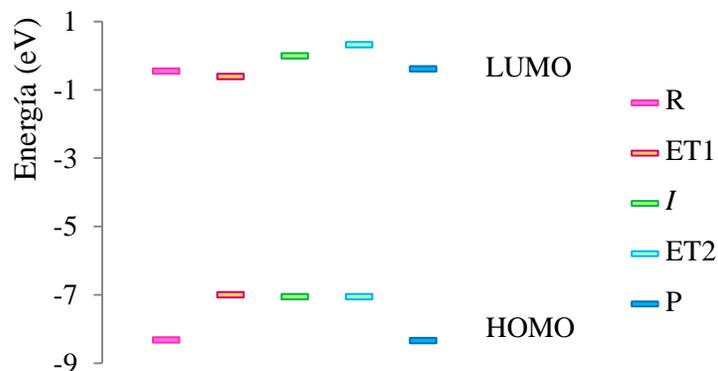


Figura 29. Energías HOMO y LUMO del rearrreglo de la 4-pentenofenona.

Por otro lado, se apreció un comportamiento similar en las especies que participan en el rearrreglo de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo con respecto a los de la 4-pentenofenona como puede observarse en la tabla 22. Debido a lo determinado y a que el paso I es el paso determinante en las reacciones evaluadas, se muestra en la figura 30 la reactividad de los ET1 de las diferentes reacciones en estudio; en la misma se observa que la sustitución en la posición *para* y *meta* por grupos dadores fuertes ( $\text{NH}_2 > \text{OCH}_3 > \text{CH}_3$ ) genera que las especies sean más reactivas y los electroattractores ( $\text{CF}_3 < \text{CN} < \text{Cl} < \text{OCH}_3$ ) disminuyen la reactividad, siendo el efecto menos pronunciado en la posición *meta*; resultado que permitió estimar la capacidad que poseen dichas especies para sufrir una reacción química, ya sea entre ellas o con otras sustancias, puesto que en química la reactividad esta relacionada con la capacidad de un sistema de donar o aceptar electrones. Resultado que concuerda con lo obtenido en el estudio realizado de los parámetros cinéticos y termodinámicos a las diferentes reacciones evaluadas.

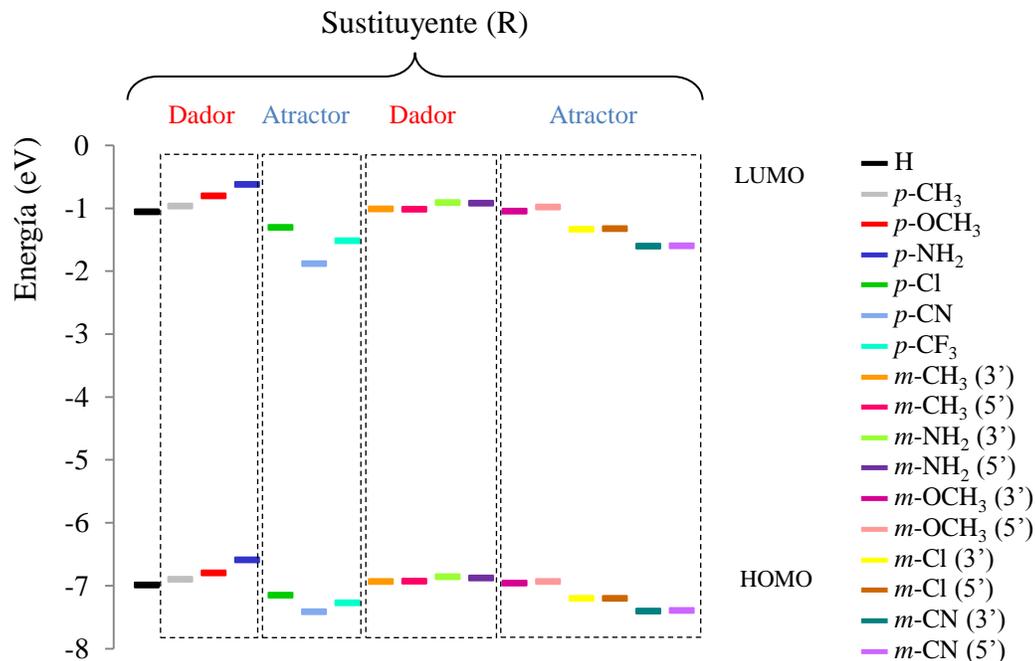


Figura 30. Energías HOMO y LUMO de los ET1 de la 4-pentenofenona con diferentes sustituyentes en el grupo fenilo.

Tabla 22. Parámetros de energía del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

<b>Especies</b>	<b>Sustituyente (R)</b>	<b><math>E_{\text{HOMO}}</math> (eV)</b>	<b><math>E_{\text{LUMO}}</math> (eV)</b>	<b><math>\Delta E</math> (eV)</b>	
	<b>H</b>	<b>-8,31635</b>	<b>-0,45008</b>	<b>7,86627</b>	
	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-8,13267	-0,36327	7,76940	
	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	-7,61565	-0,18368	7,43198	
	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	-7,11469	-0,05034	7,06435	
	<i>p</i> -Cl	-8,36560	-0,73335	7,63225	
	<i>p</i> -CN	-8,60071	-1,40275	7,19796	
	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	-8,51009	-0,97444	7,53565	
<b>R</b>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (3')	-8,17322	-0,38096	7,79226	
	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (5')	-8,11934	-0,41089	7,70845	
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (3')	-7,08422	-0,29062	6,79360	
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (5')	-7,09619	-0,30232	6,79387	
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	-7,61702	-0,43838	7,17864	
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	-7,59851	-0,38531	7,21320	
	<i>m</i> -Cl (3')	-8,38547	-0,75974	7,62572	
	<i>m</i> -Cl (5')	-8,35662	-0,75893	7,59769	
	<i>m</i> -CN (3')	-8,59009	-1,10478	7,48531	
	<i>m</i> -CN (5')	-8,55799	-1,09499	7,46300	
		<b>H</b>	<b>-6,99170</b>	<b>-1,06124</b>	<b>5,93045</b>
		<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-6,90217	-0,97063	5,93154
		<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	-6,80095	-0,80927	5,99168
		<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	-6,59495	-0,62232	5,97263
	<i>p</i> -Cl	-7,15388	-1,30941	5,84446	
	<i>p</i> -CN	-7,41592	-1,87922	5,53670	
	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	-7,27578	-1,52003	5,75576	
<b>ET1</b>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (3')	-6,93945	-1,01308	5,92637	
	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (5')	-6,93074	-1,02124	5,90950	
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (3')	-6,85891	-0,91294	5,94596	
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (5')	-6,88040	-0,92247	5,95794	
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	-6,96285	-1,04709	5,91576	
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	-6,93972	-0,98560	5,95413	
	<i>m</i> -Cl (3')	-7,20367	-1,33608	5,86759	
	<i>m</i> -Cl (5')	-7,20503	-1,32819	5,87685	
	<i>m</i> -CN (3')	-7,40858	-1,60357	5,80501	
	<i>m</i> -CN (5')	-7,39851	-1,60221	5,79630	

Continuación...

<b>Especies</b>	<b>Sustituyente (R)</b>	<b><math>E_{\text{HOMO}}</math> (eV)</b>	<b><math>E_{\text{LUMO}}</math> (eV)</b>	<b><math>\Delta E</math> (eV)</b>
<b>I</b>	<b>H</b>	<b>-7,04721</b>	<b>0,32327</b>	<b>7,37048</b>
	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-6,90625	0,39076	7,29701
	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	-6,68312	0,58396	7,26708
	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	-6,36311	0,71457	7,07769
	<i>p</i> -Cl	-7,18245	0,01605	7,19850
	<i>p</i> -CN	-7,51552	-0,76301	6,75251
	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	-7,40613	-0,26096	7,14517
	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (3')	-6,99415	-0,39620	6,59795
	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (5')	-6,98898	0,35157	7,34055
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (3')	-6,64965	0,48001	7,12966
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (5')	-6,71033	-0,45715	6,25318
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	-6,90462	0,33987	7,24449
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	-6,99578	0,37225	7,36803
	<i>m</i> -Cl (3')	-7,28504	-0,00218	7,28286
	<i>m</i> -Cl (5')	-7,29538	-0,00027	7,29510
	<i>m</i> -CN (3')	-7,52395	-0,52654	6,99741
	<i>m</i> -CN (5')	-7,52368	-0,45117	7,07251
<b>ET2</b>	<b>H</b>	<b>-7,09020</b>	<b>-0,13007</b>	<b>6,96013</b>
	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-6,95115	-0,06912	6,88204
	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	-6,72230	0,04925	6,77156
	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	-6,40012	0,17361	6,57373
	<i>p</i> -Cl	-7,22626	-0,38450	6,84176
	<i>p</i> -CN	-7,56286	-0,99240	6,57046
	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	-7,45429	-0,59484	6,85945
	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (3')	-7,03660	-0,09061	6,94598
	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (5')	-7,02843	-0,10204	6,92639
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (3')	-6,71224	-0,01796	6,69428
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (5')	-6,73047	-0,01330	6,71713
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	-6,97755	-0,13959	6,83795
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	-7,02626	-0,07238	6,95387
	<i>m</i> -Cl (3')	-7,33538	-0,39892	6,93646
	<i>m</i> -Cl (5')	-7,33701	-0,39783	6,93918
	<i>m</i> -CN (3')	-7,56858	-0,71103	6,85754
	<i>m</i> -CN (5')	-7,56831	-0,70940	6,85891

Continuación...

Especies	Sustituyente (R)	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)
	<b>H</b>	<b>-8,33404</b>	<b>-0,38667</b>	<b>7,94736</b>
	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	-8,03770	-0,30613	7,73076
	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	-7,53538	-0,15157	7,38381
	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	-7,03170	0,00980	7,04149
	<i>p</i> -Cl	-8,27363	-0,66341	7,61021
	<i>p</i> -CN	-8,79554	-1,30914	7,48640
	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	-8,79745	-0,88872	7,90872
	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (3')	-8,09267	-0,35456	7,73811
<b>P</b>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (5')	-8,03471	-0,35266	7,68205
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (3')	-7,01592	-0,24327	6,77265
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (5')	-7,03360	-0,23701	6,79659
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	-7,53810	-0,38422	7,15388
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	-7,52558	-0,31919	7,20640
	<i>m</i> -Cl (3')	-8,30084	-0,68682	7,61402
	<i>m</i> -Cl (5')	-8,27308	-0,68573	7,58735
	<i>m</i> -CN (3')	-8,85132	-1,00764	7,84369
	<i>m</i> -CN (5')	-8,80289	-1,02859	7,77430

\* R: reactivo, ETn: estado de transición (n), I: producto intermedio, P: producto.

En vista al comportamiento de reactividad que se determinó para la 4-pentenofenona con los sustituyente en el grupo fenilo (H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-NH<sub>2</sub>, *p*-Cl, *p*-CN, *p*-CF<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *m*-NH<sub>2</sub>, *m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl, *m*-CN), se muestran las superficies de energías HOMO y LUMO de las diferentes estructuras que participan en el rearrreglo de las mismas, con la finalidad de visualizarse las zonas más susceptibles a sufrir ataques electrofílicos y nucleofílicos; dado que la energía del HOMO entrega información sobre los sitios propensos a ceder electrones (ataques electrofílicos) y la del LUMO de aquellas regiones más probables de aceptar un par de electrones (ataques nucleofílicos). En la 4-pentenofenona (figura 31) se observa que la energía del HOMO está localizada mayormente sobre la parte alquílica y la del LUMO sobre el grupo fenilo; observación que indica que la parte alquílica es una zona rica en electrones y el grupo fenilo una zona pobre en electrones; a su vez que existe desplazamiento de densidad electrónica de la parte alquílica hacia el grupo fenilo bajo estímulos electrónicos.

(a) 4-pentenofenona (R = H)

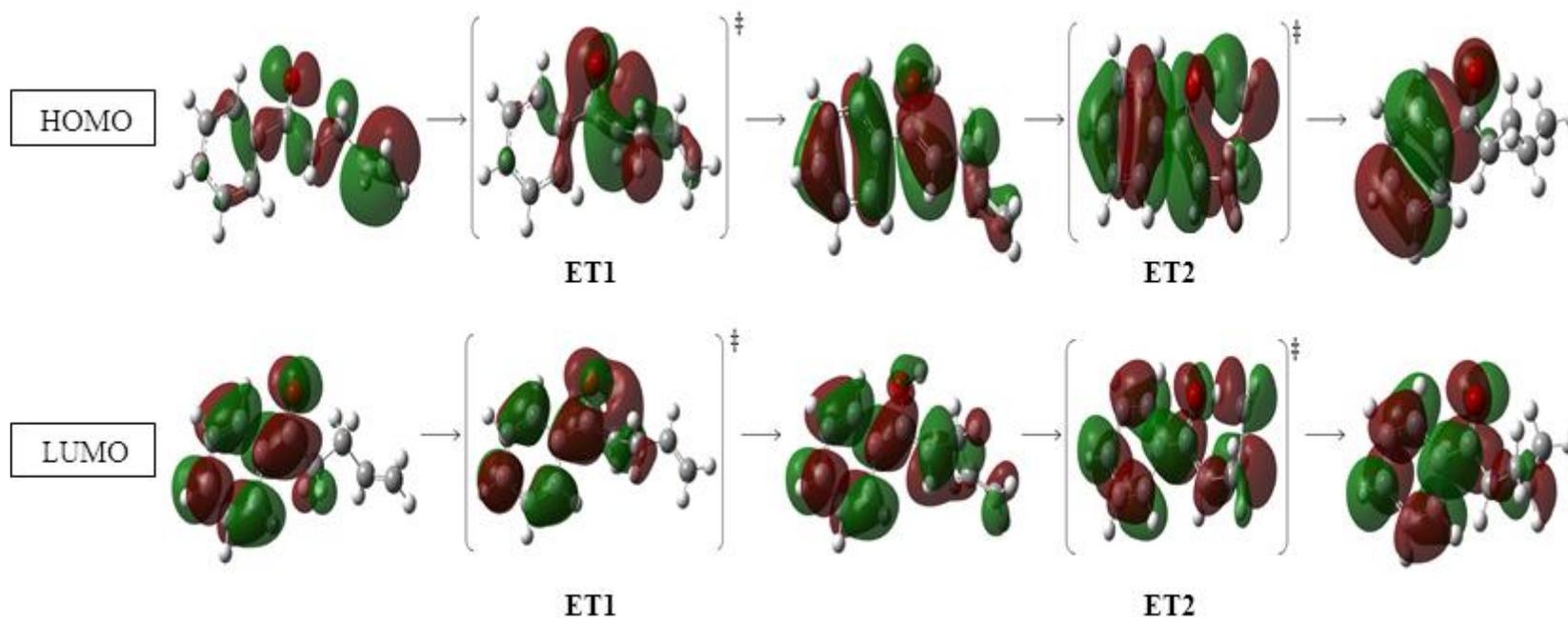
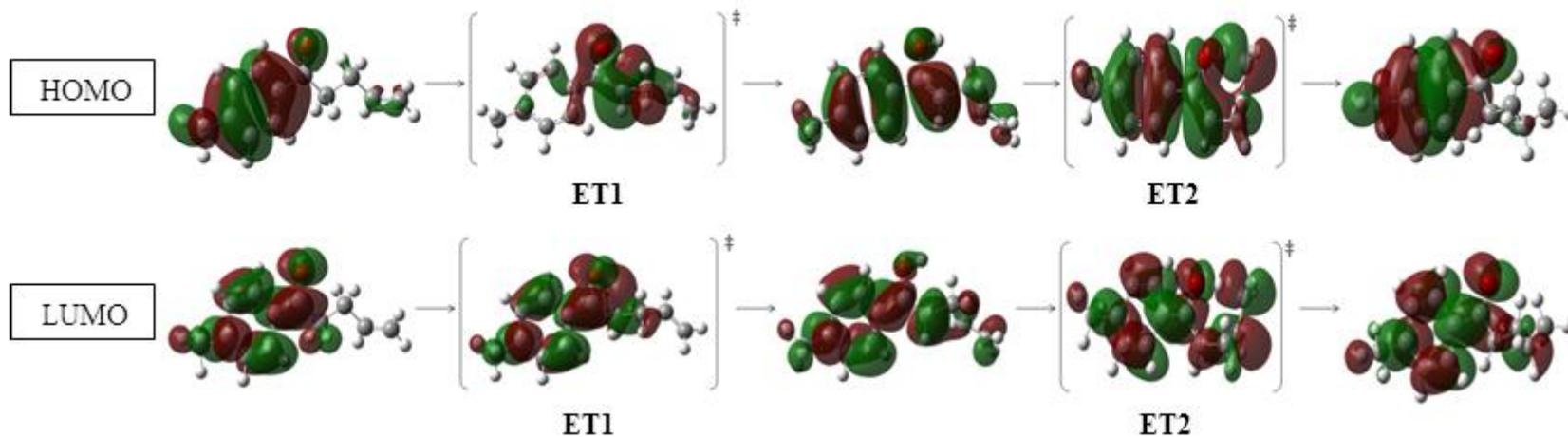


Figura 31. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

Al analizarse las superficies de energía HOMO y LUMO de la 4-pentenofenona sustituida en la posición *para* por grupos dadores ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$  y  $\text{NH}_2$ ) y atractores ( $\text{Cl}$ ,  $\text{CN}$  y  $\text{CF}_3$ ), mostradas en las figuras 32-34. Se observó que la superficie de energía HOMO y LUMO de la 4-pentenofenona con los sustituyente *p*- $\text{CF}_3$  y *p*- $\text{CN}$  son similares a la de la 4-pentenofenona (figura 31), lo que significa que las determinaciones a las que se llegó para la 4-pentenofenona son iguales para estos casos. No obstante, las superficies de energía HOMO y LUMO de la 4-pentenofenona con sustituyente: *p*- $\text{Cl}$ , *p*- $\text{NH}_2$ , *p*- $\text{OCH}_3$  y *p*- $\text{CH}_3$ , son diferentes, dado que dichas energías se encuentran mayormente sobre el grupo fenilo, lo que significa que en el grupo fenilo existe desplazamiento de densidad electrónica dentro del anillo; ya que en dicho grupo se encuentran las zonas que ceden y aceptan electrones, en las cuales las que más ceden o aceptan electrones son las zonas vinotinto observadas en las estructuras, respectivamente; donde para la 4-pentenofenona con sustituyente *p*- $\text{Cl}$ , *p*- $\text{OCH}_3$  y *p*- $\text{CH}_3$ , se visualizan en las mismas regiones, y con el *p*- $\text{NH}_2$  la energía distribuida en el grupo fenilo se aprecian invertidas, tanto en la vista frontal como posterior de las estructuras, en comparación con las antes mencionadas.

De igual modo, al detallar las superficies de energía HOMO y LUMO de la 4-pentenofenona sustituida en la posición *meta* por grupos dadores ( $\text{CH}_3$  y  $\text{NH}_2$ ) y atractores ( $\text{OCH}_3$ ,  $\text{Cl}$  y  $\text{CN}$ ), observadas en las figuras 35-39; se aprecia que la superficie de energía HOMO y LUMO de la 4-pentenofenona con los sustituyentes: *m*- $\text{NH}_2$ , *m*- $\text{CH}_3$ , *m*- $\text{Cl}$  y *m*- $\text{OCH}_3$ ; son similares a las obtenidas con los sustituyentes: *p*- $\text{Cl}$ , *p*- $\text{NH}_2$ , *p*- $\text{OCH}_3$  y *p*- $\text{CH}_3$ ; no obstante, cuando se tiene como sustituyente al *m*- $\text{CN}$ , es distinta, pero similar a la obtenida para la 4-pentenofenona (figura 31); por lo que las deducciones a las que se llegó para cada caso son iguales, respectivamente. Estas observaciones permiten sugerir que, para que la reacción del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona se vea favorecida la sustitución en la posición *para* debe generar el desplazamiento de densidad electrónica hacia el anillo del grupo fenilo y en el caso de la sustitución en la posición *meta*, dicho desplazamiento debe de generarse desde la parte alquílica hacia el grupo fenilo bajo estímulos electrónicos.

(b) *p*-metil-4-pentenofenona (R = *p*-CH<sub>3</sub>)



(c) *p*-metoxi-4-pentenofenona (R = *p*-OCH<sub>3</sub>)

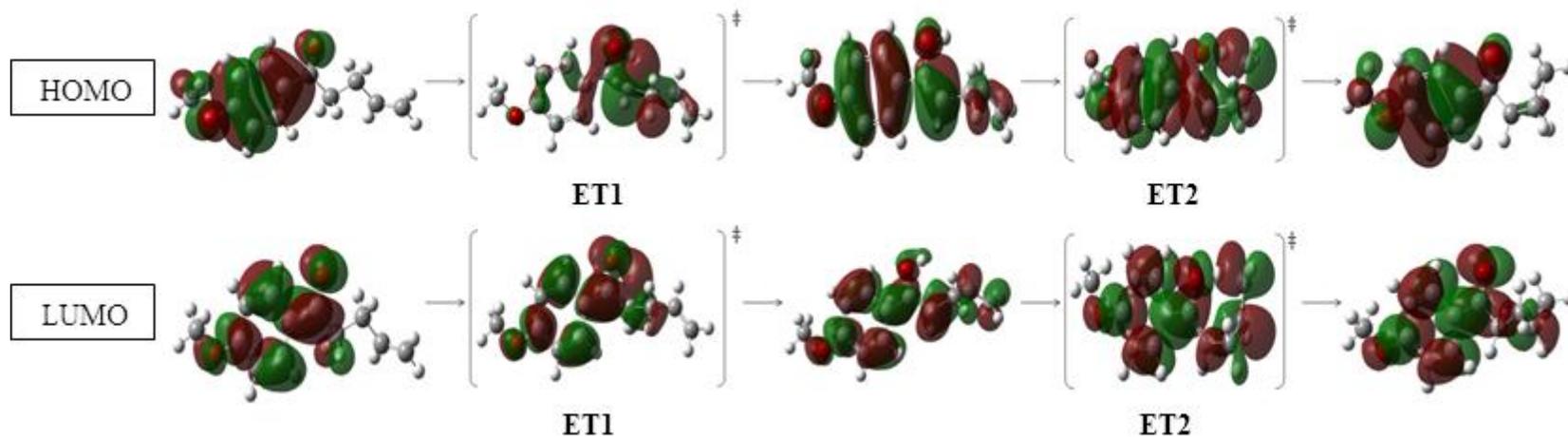
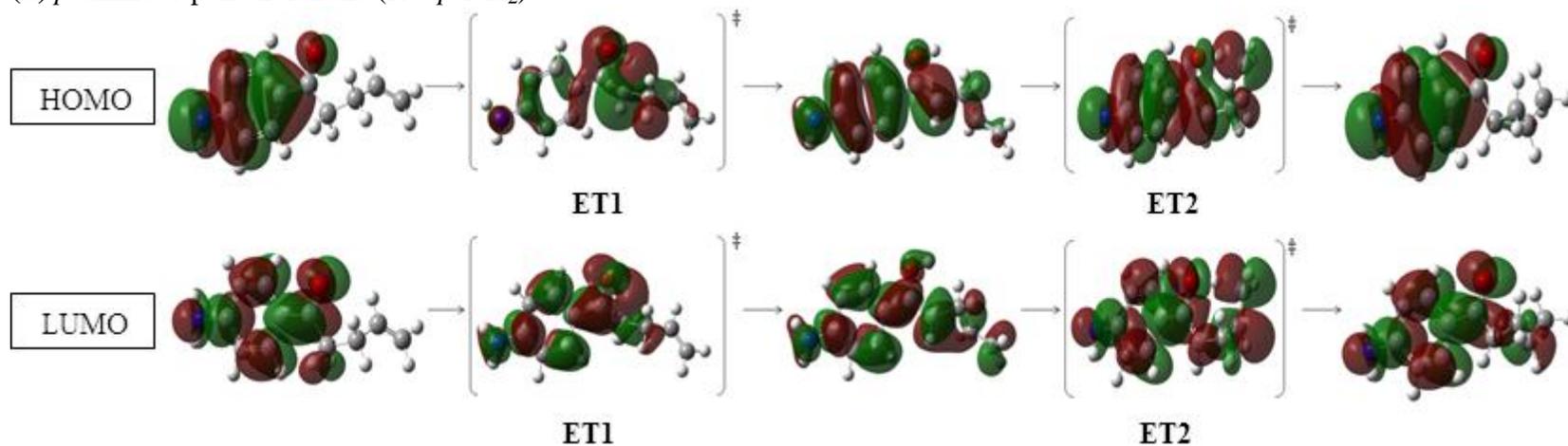


Figura 32. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (*p*-CH<sub>3</sub> y *p*-OCH<sub>3</sub>) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

(d) *p*-amino-4-pentenofenona ( $R = p\text{-NH}_2$ )



(e) *p*-cloro-4-pentenofenona ( $R = p\text{-Cl}$ )

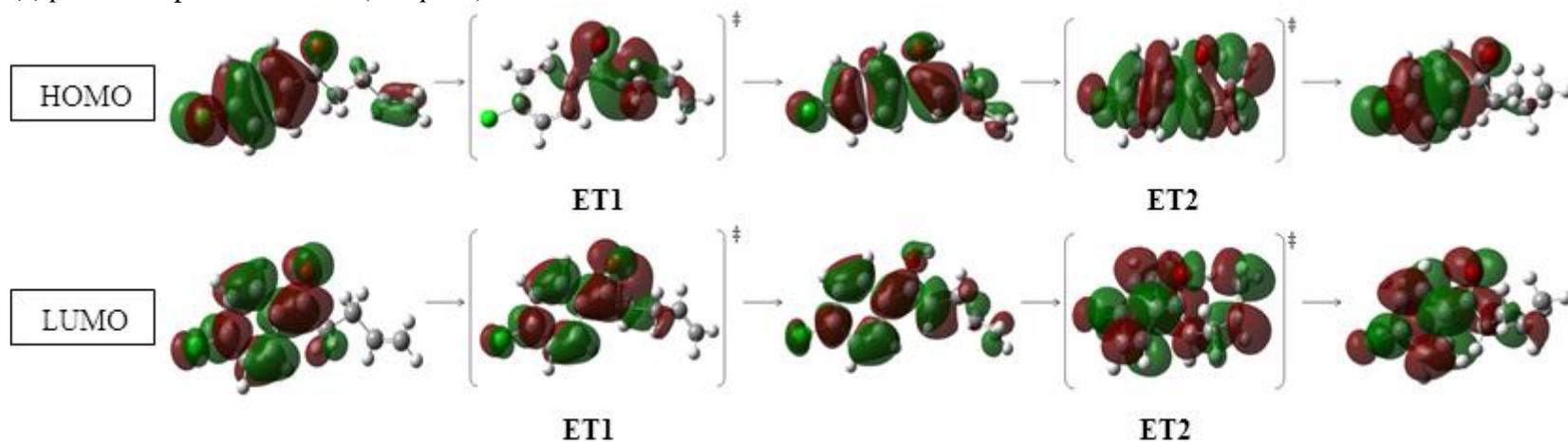
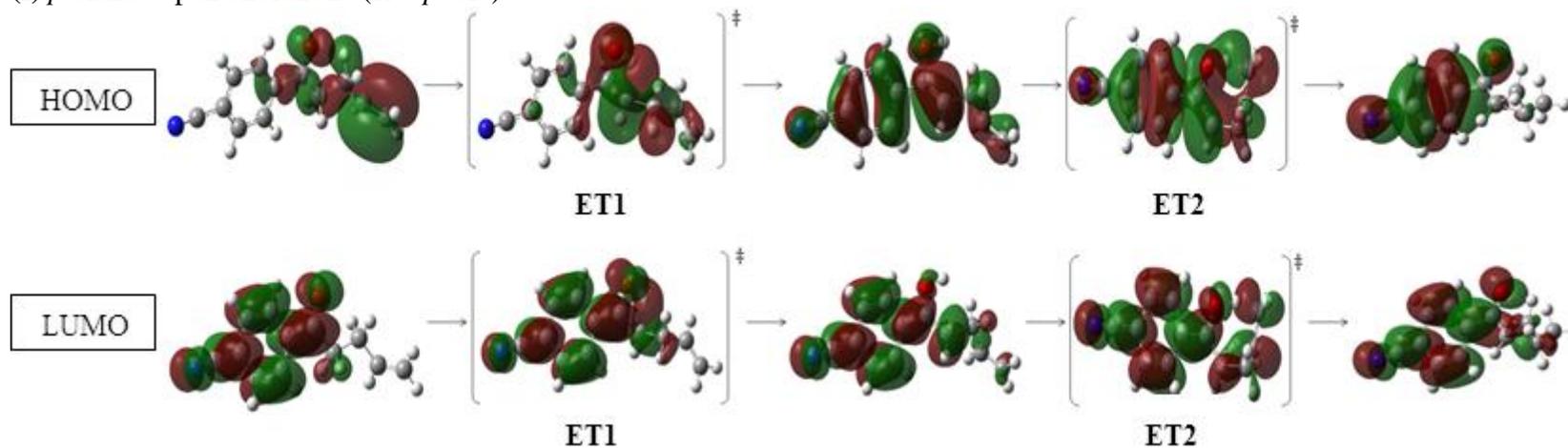


Figura 33. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (*p*-NH<sub>2</sub> y *p*-Cl) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

(f) *p*-ciano-4-pentenofenona (R = *p*-CN)



(g) *p*-trifluorometil-4-pentenofenona (R = *p*-CF<sub>3</sub>)

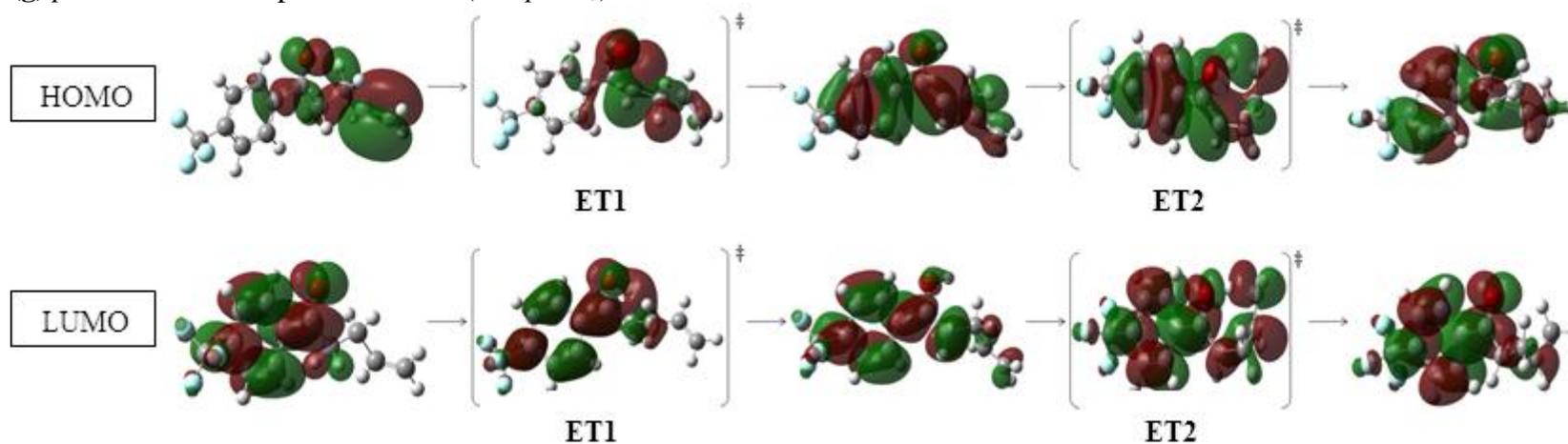
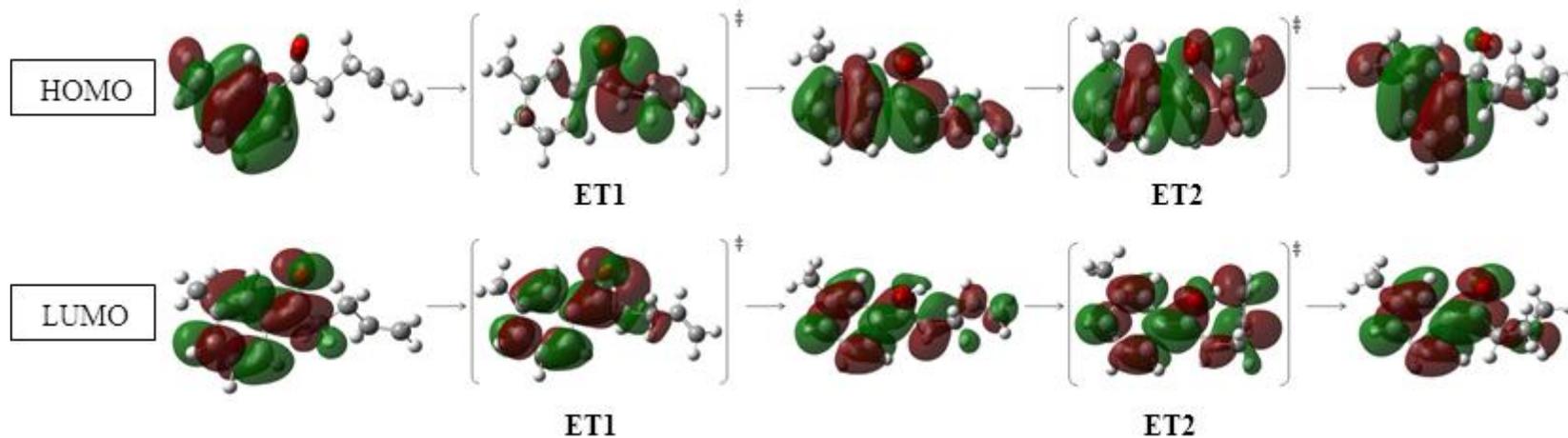


Figura 34. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (*p*-CN y *p*-CF<sub>3</sub>) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

(h) *m*-metil-4-pentenofenona (R = *m*-CH<sub>3</sub> (3'))



(i) *m*-metil-4-pentenofenona (R = *m*-CH<sub>3</sub> (5'))

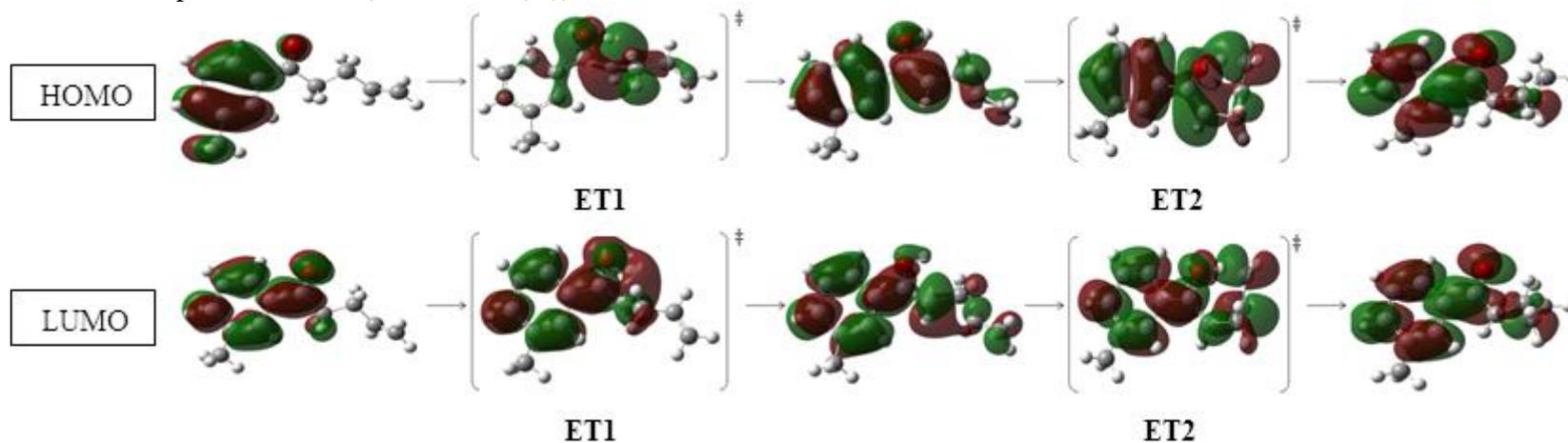
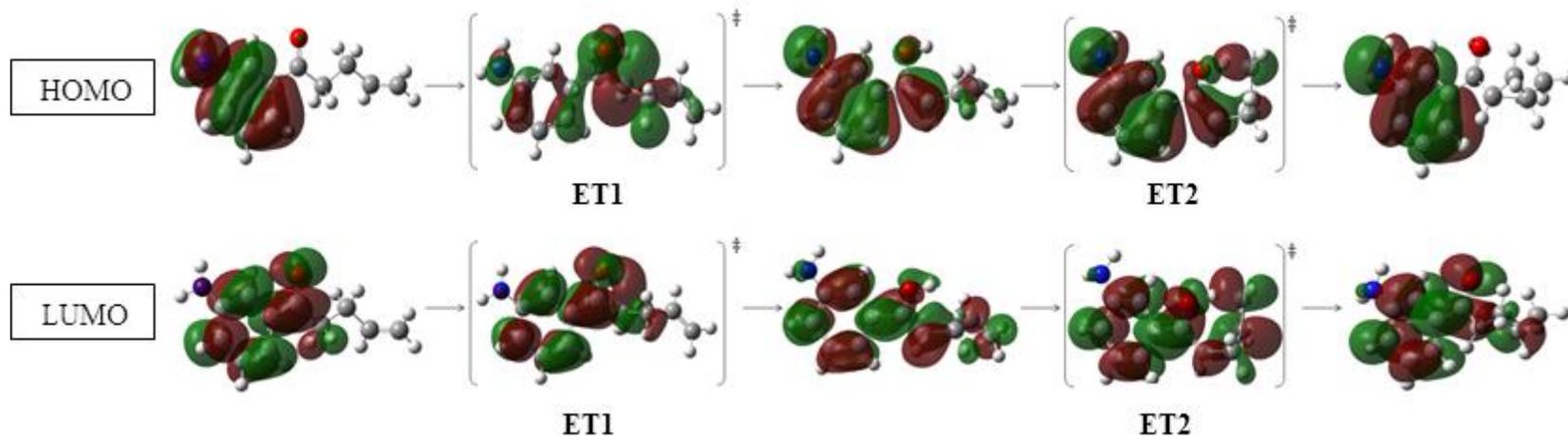


Figura 35. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (*m*-CH<sub>3</sub> (3') y *m*-CH<sub>3</sub> (5')) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

(j) *m*-amino-4-pentenofenona (R = *m*-NH<sub>2</sub> (3'))



(k) *m*-amino-4-pentenofenona (R = *m*-NH<sub>2</sub> (5'))

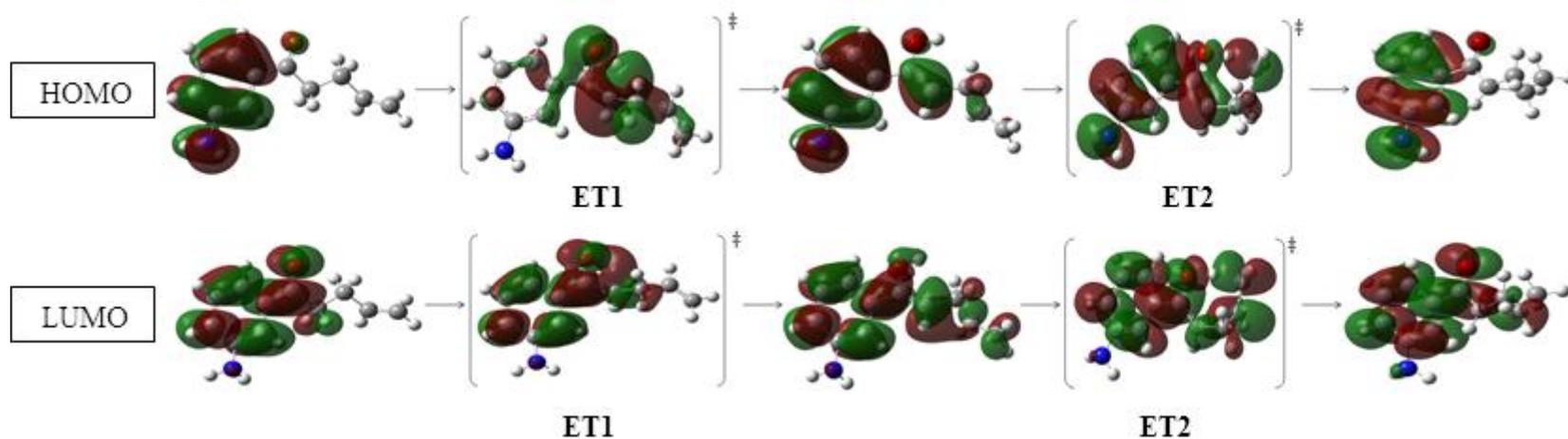
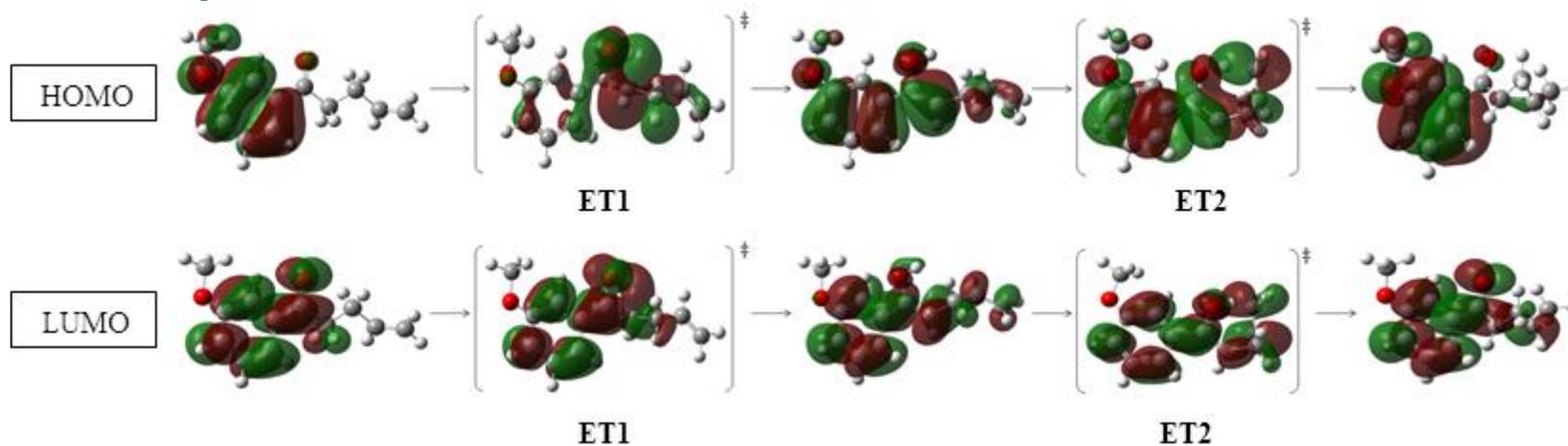


Figura 36. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (*m*-NH<sub>2</sub> (3') y *m*-NH<sub>2</sub> (5')) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

(l) *m*-metoxi-4-pentenofenona (R = *m*-OCH<sub>3</sub> (3'))



(m) *m*-metoxi-4-pentenofenona (R = *m*-OCH<sub>3</sub> (5'))

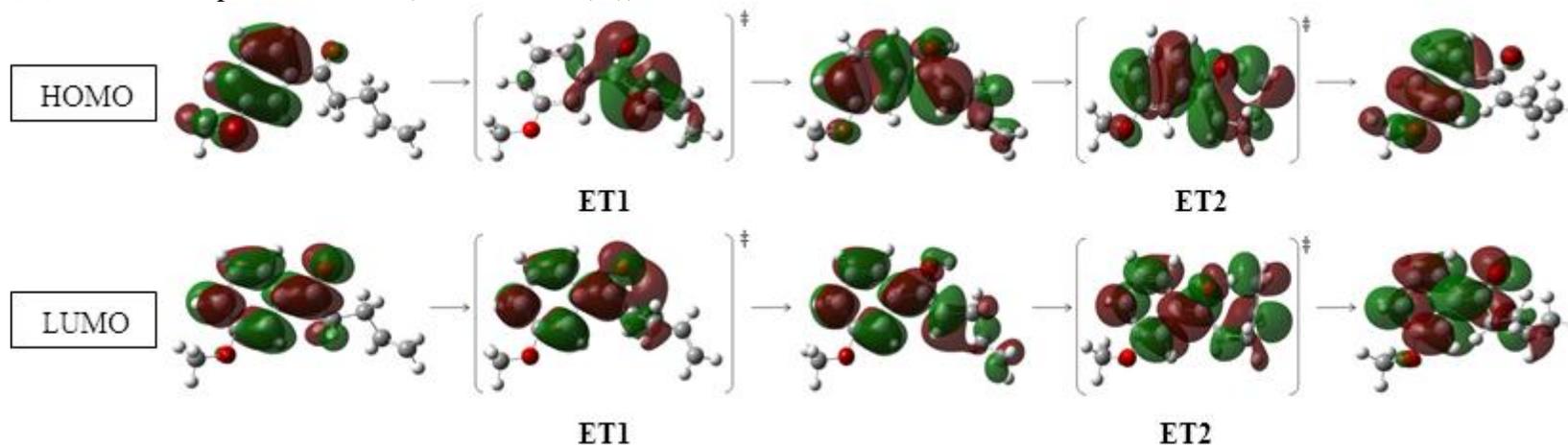
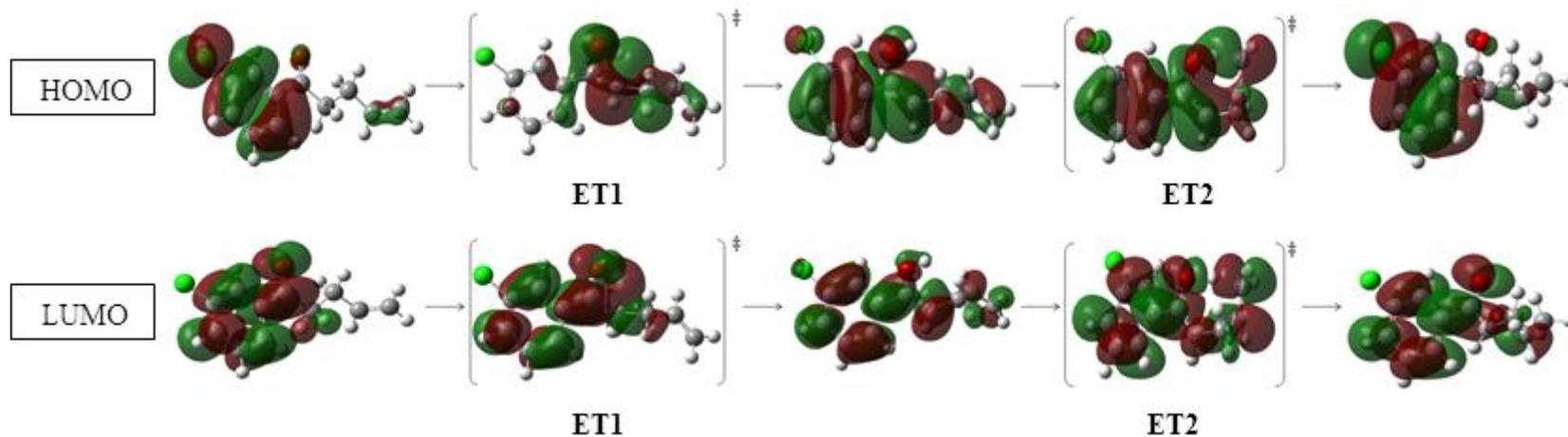


Figura 37. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (*m*-OCH<sub>3</sub> (3') y *m*-OCH<sub>3</sub> (5')) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

(n) *m*-cloro-4-pentenofenona (R = *m*-Cl (3'))



(o) *m*-cloro-4-pentenofenona (R = *m*-Cl (5'))

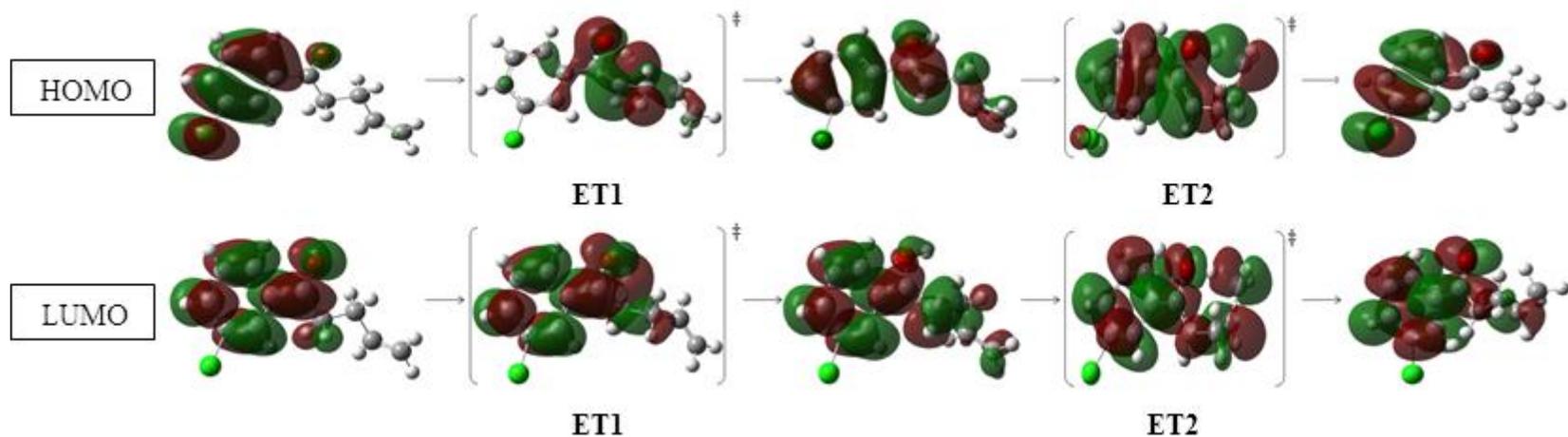
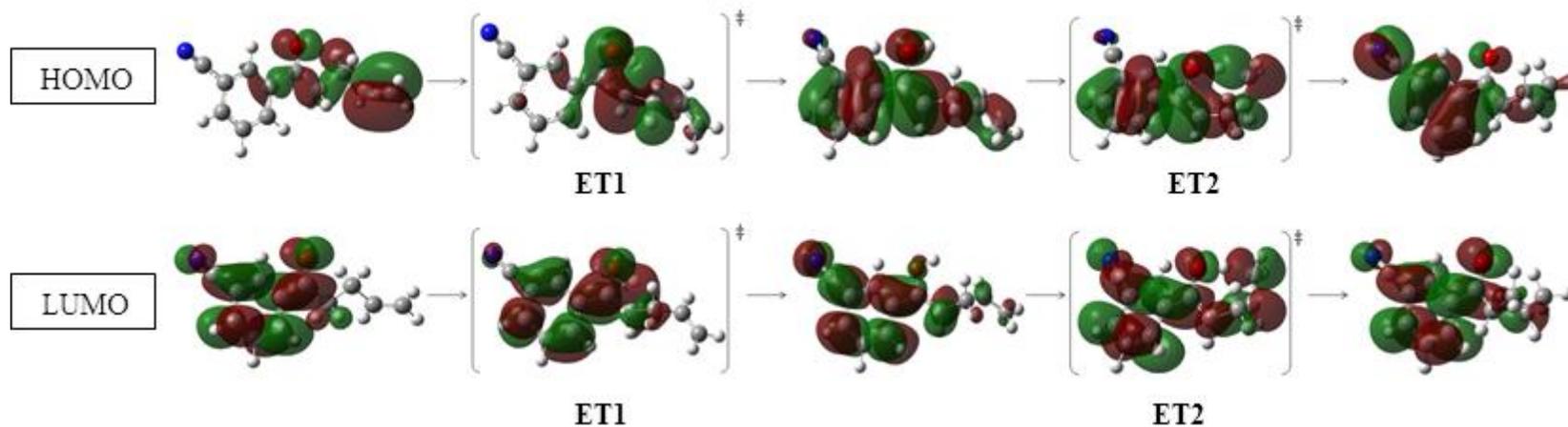


Figura 38. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (*m*-Cl (3') y *m*-Cl (5')) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

(p) *m*-ciano-4-pentenofenona (R = *m*-CN (3'))



(q) *m*-ciano-4-pentenofenona (R = *m*-CN (5'))

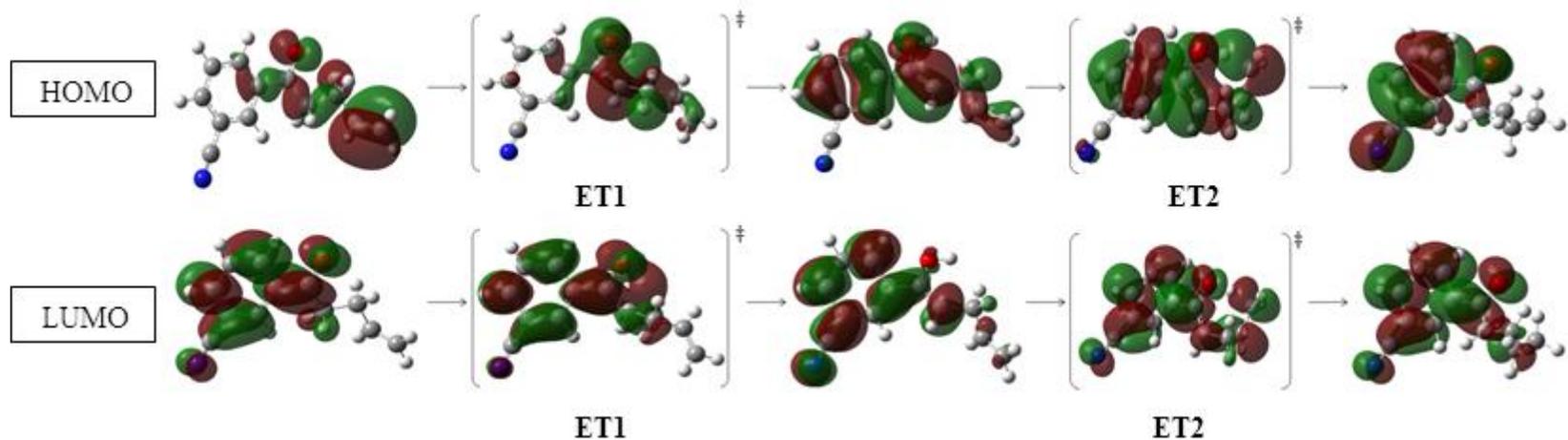


Figura 39. Distribución de energía HOMO y LUMO de las estructuras del rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (*m*-CN (3') y *m*-CN (5')) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

Los valores de los descriptores globales de reactividad relevantes: dureza ( $\eta$ ), blandura ( $S$ ), potencial químico electrónico ( $\mu$ ), electronegatividad ( $\chi$ ) y electrofílicidad ( $W$ ); obtenidos para las especies que participan en el rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona mostrados en la tabla 23, son representados en la figura 40 para una mejor visualización.

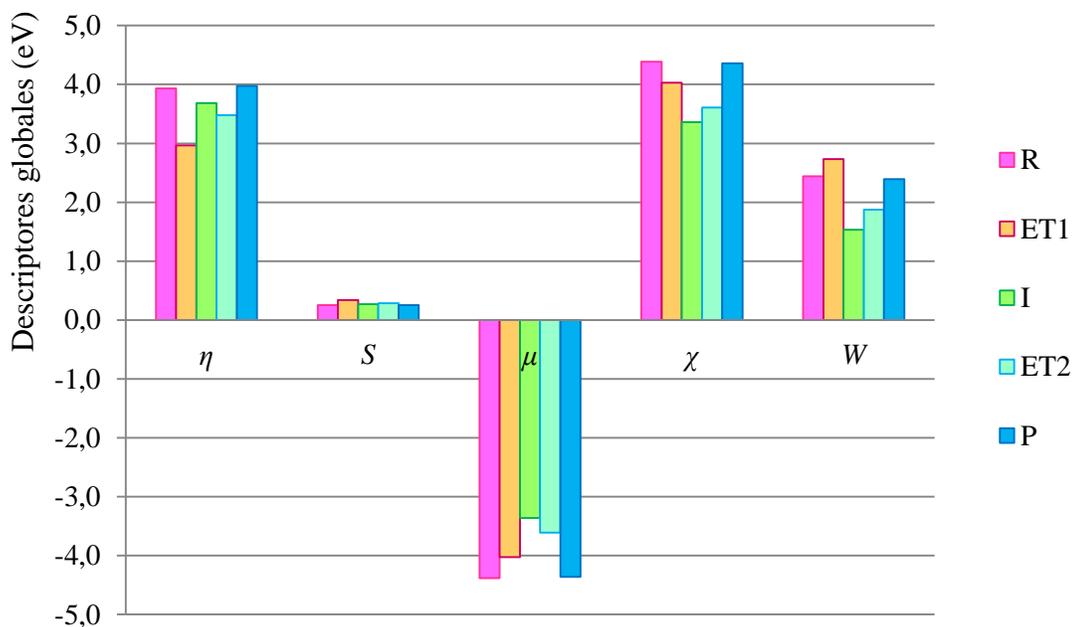


Figura 40. Descriptores globales del rearrreglo de la 4-pentenofenona.

Se puede apreciar que entre las especies que participan en el rearrreglo de la 4-pentenofenona, el orden de reactividad es el siguiente ( $ET1 > ET2 > I > R > P$ ) dado que los valores obtenidos de dureza ( $\eta$ ) (2,96523 eV; 3,48007 eV; 3,68524 eV; 3,93314 eV y 3,97368 eV; y blandura ( $S$ ) (0,33724 eV<sup>-1</sup>; 0,28735 eV<sup>-1</sup>; 0,27135 eV<sup>-1</sup>; 0,25425 eV<sup>-1</sup> y 0,25166 eV<sup>-1</sup>), respectivamente; dan una aproximación de la reactividad del sistema, debido a que cuando un sistema es más reactivo la dureza es baja y la blandura alta (sistemas más polarizables), y cuando es menos reactivo ocurre lo contrario, por lo que las especies que participan en el rearrreglo de la 4-pentenofenona tendrán poca tendencia a ceder electrones. Por otro lado, el orden de electronegatividad esta dado como se muestra a continuación:  $R > P > ET1 > ET2 > I$ , ya que el potencial

químico electrónico obtenido de (-4,38321 eV; -4,36035 eV; -4,02647 eV; -3,61014 eV y -3,36197 eV), respectivamente; reflejan la densidad electrónica de las mismas, las cuales pueden variar espontáneamente, debido a que el potencial químico electrónico en cada caso fue negativo; resultados que también indican que las moléculas tenderán a atraer electrones sin cambiar su densidad electrónica apreciablemente. De igual modo, el orden de electrofiliidad está dado según  $ET1 > R > P > ET2 > I$ ; de acuerdo a los resultados para cada uno (2,73377; 2,44240; 2,39233; 1,87253; 1,53353) y el de nucleofiliidad el inverso del mismo, dado que la electrofiliidad da una idea de la energía de estabilización cuando un sistema adquiere electrones del entorno hasta saturarse, por lo que un valor bajo de electrofiliidad indica una alta nucleofiliidad.

Por otra parte, al analizarse los valores de los descriptores globales de reactividad evaluados a las especies que participan en el rearrreglo de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo, se aprecia un comportamiento similar al obtenido para la 4-pentenofenona (tabla 23). Considerando lo antes expuesto y que el paso I es el paso determinante en las reacciones evaluadas, se muestra en la figura 41 los descriptores globales de reactividad (dureza ( $\eta$ ), blandura ( $S$ ), potencial químico electrónico ( $\mu$ ), electronegatividad ( $\chi$ ) y electrofiliidad ( $W$ )) de las especies ET1 de cada caso.

Estos descriptores permitieron ordenar que las especies relativamente más reactivas, electronegativas y nucleofílicas en la serie de 4-pentenofenonas evaluadas con diferentes sustituyentes en cada caso, de acuerdo con: sustituido con grupos dadores y atractores en la posición *para* ( $p\text{-CH}_3 > p\text{-CF}_3 > p\text{-CN} > p\text{-Cl} > p\text{-OCH}_3 > p\text{-NH}_2$ ) y en *meta* ( $m\text{-CN} > m\text{-CH}_3 > m\text{-Cl} > m\text{-OCH}_3 > m\text{-NH}_2$ ), respectivamente; resultados que concuerdan con lo que se ha determinado a lo largo del estudio realizado. Por otro lado, la sustitución en la posición *para* por grupos dadores débiles ( $\text{CH}_3 > \text{OCH}_3 > \text{NH}_2$ ) genera que las especies sean reactivas, electronegativas y nucleofílicas; mientras que los electroatractores ( $\text{CF}_3 > \text{CN} > \text{Cl}$ ) tiene un efecto menos pronunciado, comportamiento similar al obtenido para el caso de la posición *meta* (dadores fuertes,  $\text{CH}_3 > \text{NH}_2$  y electroatractores,  $\text{CN} > \text{Cl} > \text{OCH}_3$ ) pero no tan marcado. De lo anterior podemos

indicar que las especies que participan en el rearrreglo de la *p*-amino-4-pentenofenona son duras, no polarizables, de baja electronegatividad y electrofílicas.

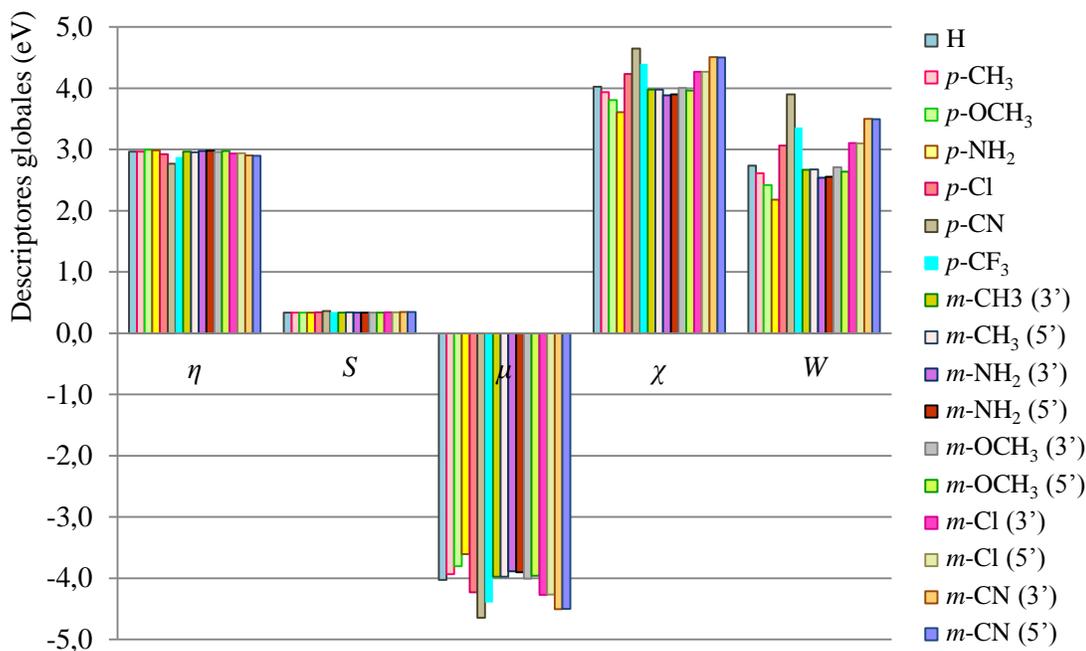


Figura 41. Descriptorios globales de los ET1 del rearrreglo de la 4-pentenofenona con diferentes sustituyentes en el grupo fenilo.

En ese orden de ideas, y aplicando la teoría de ácidos y bases de Parr y Pearson (41), se obtuvo que las estructuras que participan en el rearrreglo de las 4-pentenofenonas sustituidas en el grupo fenilo, poseen un comportamiento de ácido duro, menos pronunciado en la *p*-amino-4-pentenofenona y moderadamente más pronunciado en la *p*-trifluorometil-4-pentenofenona, respectivamente; por lo que dichas especies preferirán reaccionar con sistemas que presenten el comportamiento de una base dura.

Tabla 23. Valores de dureza ( $\eta$ ), blandura ( $S$ ), potencial químico electrónico ( $\mu$ ), electronegatividad ( $\chi$ ) y electrofílicidad ( $W$ ) a nivel global calculados para el rearrreglo térmico de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (H,  $p$ -CH<sub>3</sub>,  $p$ -OCH<sub>3</sub>,  $p$ -NH<sub>2</sub>,  $p$ -Cl,  $p$ -CN,  $p$ -CF<sub>3</sub>,  $m$ -CH<sub>3</sub>,  $m$ -NH<sub>2</sub>,  $m$ -OCH<sub>3</sub>,  $m$ -Cl,  $m$ -CN) a través del mecanismo I en fase gaseosa, con el método/base M062X/6-31G(d,p).

Especies	Sustituyente (R)	$\eta$ (eV)	$S$ (eV <sup>-1</sup> )	$\mu$ (eV)	$\chi$ (eV)	$W$ (eV)
	<b>H</b>	<b>3,93314</b>	<b>0,25425</b>	<b>-4,38321</b>	<b>4,38321</b>	<b>2,44240</b>
	$p$ -CH <sub>3</sub>	3,88470	0,25742	-4,24797	4,24797	2,32261
	$p$ -OCH <sub>3</sub>	3,71599	0,26911	-3,89967	3,89967	2,04621
	$p$ -NH <sub>2</sub>	3,53218	0,28311	-3,58252	3,58252	1,81679
	$p$ -Cl	3,81613	0,26205	-4,54947	4,54947	2,71187
	$p$ -CN	3,59898	0,27786	-5,00173	5,00173	3,47561
	$p$ -CF <sub>3</sub>	3,76783	0,26541	-4,74227	4,74227	2,98436
	$m$ -CH <sub>3</sub> (3')	3,89613	0,25667	-4,27709	4,27709	2,34765
<b>R</b>	$m$ -CH <sub>3</sub> (5')	3,85422	0,25946	-4,26511	4,26511	2,35991
	$m$ -NH <sub>2</sub> (3')	3,39680	0,29439	-3,68742	3,68742	2,00145
	$m$ -NH <sub>2</sub> (5')	3,39694	0,29438	-3,69925	3,69925	2,01424
	$m$ -OCH <sub>3</sub> (3')	3,58932	0,27860	-4,02770	4,02770	2,25981
	$m$ -OCH <sub>3</sub> (5')	3,60660	0,27727	-3,99191	3,99191	2,20920
	$m$ -Cl (3')	3,81286	0,26227	-4,57260	4,57260	2,74187
	$m$ -Cl (5')	3,79885	0,26324	-4,55777	4,55777	2,73416
	$m$ -CN (3')	3,74266	0,26719	-4,84744	4,84744	3,13917
	$m$ -CN (5')	3,73150	0,26799	-4,82649	4,82649	3,12140

Continuación...

<b>Especies</b>	<b>Sustituyente (R)</b>	<b><math>\eta</math> (eV)</b>	<b><math>S</math> (eV<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\mu</math> (eV)</b>	<b><math>\chi</math> (eV)</b>	<b><math>W</math> (eV)</b>
<b>ET1</b>	<b>H</b>	<b>2,96523</b>	<b>0,33724</b>	<b>-4,02647</b>	<b>4,02647</b>	<b>2,73377</b>
	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	2,96577	0,33718	-3,93640	3,93640	2,61235
	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	2,99584	0,33380	-3,80511	3,80511	2,41649
	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	2,98632	0,33486	-3,60864	3,60864	2,18033
	<i>p</i> -Cl	2,92223	0,34220	-4,23164	4,23164	3,06389
	<i>p</i> -CN	2,76835	0,36123	-4,64757	4,64757	3,90122
	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	2,87788	0,34748	-4,39791	4,39791	3,36039
	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (3')	2,96319	0,33747	-3,97627	3,97627	2,66785
	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (5')	2,95475	0,33844	-3,97599	3,97599	2,67510
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (3')	2,97298	0,33636	-3,88592	3,88592	2,53961
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (5')	2,97897	0,33569	-3,90143	3,90143	2,55478
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	2,95788	0,33808	-4,00497	4,00497	2,71137
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	2,97706	0,33590	-3,96266	3,96266	2,63728
	<i>m</i> -Cl (3')	2,93380	0,34086	-4,26988	4,26988	3,10721
	<i>m</i> -Cl (5')	2,93842	0,34032	-4,26661	4,26661	3,09758
	<i>m</i> -CN (3')	2,90250	0,34453	-4,50607	4,50607	3,49779
	<i>m</i> -CN (5')	2,89815	0,34505	-4,50036	4,50036	3,49416

Continuación...

<b>Especies</b>	<b>Sustituyente (R)</b>	<b><math>\eta</math> (eV)</b>	<b><math>S</math> (eV<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\mu</math> (eV)</b>	<b><math>\chi</math> (eV)</b>	<b><math>W</math> (eV)</b>
	<b>H</b>	<b>3,68524</b>	<b>0,27135</b>	<b>-3,36197</b>	<b>3,36197</b>	<b>1,53353</b>
	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	3,64850	0,27408	-3,25775	3,25775	1,45442
	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	3,63354	0,27521	-3,04958	3,04958	1,27974
	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	3,53884	0,28258	-2,82427	2,82427	1,12699
	<i>p</i> -Cl	3,59925	0,27784	-3,58320	3,58320	1,78361
	<i>p</i> -CN	3,37625	0,29619	-4,13926	4,13926	2,53735
	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	3,57258	0,27991	-3,83354	3,83354	2,05678
	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (3')	3,29897	0,30312	-3,69517	3,69517	2,06948
<b>I</b>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (5')	3,67027	0,27246	-3,31870	3,31870	1,50040
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (3')	3,56483	0,28052	-3,08482	3,08482	1,33472
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (5')	3,12659	0,31984	-3,58374	3,58374	2,05387
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	3,62225	0,27607	-3,28238	3,28238	1,48720
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	3,68402	0,27144	-3,31176	3,31176	1,48856
	<i>m</i> -Cl (3')	3,64143	0,27462	-3,64361	3,64361	1,82289
	<i>m</i> -Cl (5')	3,64755	0,27416	-3,64782	3,64782	1,82405
	<i>m</i> -CN (3')	3,49871	0,28582	-4,02525	4,02525	2,31551
	<i>m</i> -CN (5')	3,53626	0,28278	-3,98742	3,98742	2,24807

Continuación...

<b>Especies</b>	<b>Sustituyente (R)</b>	<b><math>\eta</math> (eV)</b>	<b><math>S</math> (eV<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\mu</math> (eV)</b>	<b><math>\chi</math> (eV)</b>	<b><math>W</math> (eV)</b>
	<b>H</b>	<b>3,48007</b>	<b>0,28735</b>	<b>-3,61014</b>	<b>3,61014</b>	<b>1,87253</b>
	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	3,44183	0,29061	-3,51013	3,51013	1,78032
	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	3,38578	0,29535	-3,33666	3,33666	1,64399
	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	3,28687	0,30424	-3,11326	3,11326	1,47441
	<i>p</i> -Cl	3,42088	0,29232	-3,80538	3,80538	2,11655
	<i>p</i> -CN	3,28523	0,30439	-4,27763	4,27763	2,78491
	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	3,42972	0,29157	-4,02457	4,02457	2,36129
	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (3')	3,47299	0,28794	-3,56360	3,56360	1,82829
<b>ET2</b>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (5')	3,46319	0,28875	-3,56524	3,56524	1,83514
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (3')	3,34714	0,29876	-3,36510	3,36510	1,69158
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (5')	3,35857	0,29775	-3,37190	3,37190	1,69264
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	3,41898	0,29249	-3,55857	3,55857	1,85193
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	3,47694	0,28761	-3,54932	3,54932	1,81160
	<i>m</i> -Cl (3')	3,46823	0,28833	-3,86715	3,86715	2,15598
	<i>m</i> -Cl (5')	3,46959	0,28822	-3,86742	3,86742	2,15543
	<i>m</i> -CN (3')	3,42877	0,29165	-4,13981	4,13981	2,49914
	<i>m</i> -CN (5')	3,42945	0,29159	-4,13885	4,13885	2,49750

Continuación...

Especies	Sustituyente (R)	$\eta$ (eV)	$S$ (eV <sup>-1</sup> )	$\mu$ (eV)	$\chi$ (eV)	$W$ (eV)
	<b>H</b>	<b>3,97368</b>	<b>0,25166</b>	<b>-4,36035</b>	<b>4,36035</b>	<b>2,39233</b>
	<i>p</i> -CH <sub>3</sub>	3,86538	0,25871	-4,16987	4,16987	2,24918
	<i>p</i> -OCH <sub>3</sub>	3,69191	0,27086	-3,84347	3,84347	2,00063
	<i>p</i> -NH <sub>2</sub>	3,52075	0,28403	-3,51095	3,51095	1,75059
	<i>p</i> -Cl	3,80511	0,26280	-4,46852	4,46852	2,62380
	<i>p</i> -CN	3,74320	0,26715	-5,05234	5,05234	3,40967
	<i>p</i> -CF <sub>3</sub>	3,95436	0,25289	-4,84308	4,84308	2,96577
	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (3')	3,86905	0,25846	-4,22362	4,22362	2,30534
<b>P</b>	<i>m</i> -CH <sub>3</sub> (5')	3,84103	0,26035	-4,19368	4,19368	2,28936
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (3')	3,38632	0,29531	-3,62959	3,62959	1,94517
	<i>m</i> -NH <sub>2</sub> (5')	3,39830	0,29427	-3,63531	3,63531	1,94442
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (3')	3,57694	0,27957	-3,96116	3,96116	2,19333
	<i>m</i> -OCH <sub>3</sub> (5')	3,60320	0,27753	-3,92239	3,92239	2,13493
	<i>m</i> -Cl (3')	3,80701	0,26267	-4,49383	4,49383	2,65227
	<i>m</i> -Cl (5')	3,79368	0,26360	-4,47940	4,47940	2,64454
	<i>m</i> -CN (3')	3,92184	0,25498	-4,92948	4,92948	3,09801
	<i>m</i> -CN (5')	3,88715	0,25726	-4,91574	4,91574	3,10825

\* R: reactivo, ETn: estado de transición (n), I: producto intermedio, P: producto.

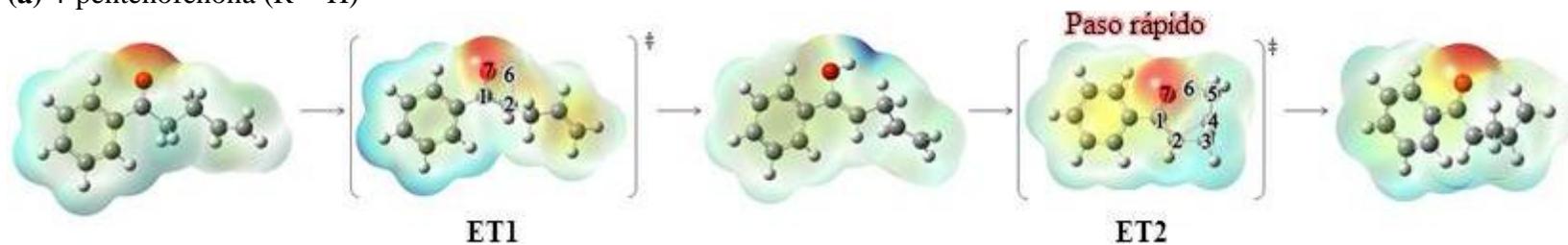
De acuerdo a las determinaciones realizadas, el rearrreglo de la 4-pentenofenona se ve moderadamente favorecida y desfavorecida por los sustituyentes  $p$ -NH<sub>2</sub> y  $p$ -CF<sub>3</sub>, respectivamente. Es por ello que se decidió mostrar el contorno de la superficie de energía potencial de las estructuras que participan en el rearrreglo de la 4-pentenofenona,  $p$ -amino-4-pentenofenona y  $p$ -trifluorometil-4-pentenofenona (figura 42), con la finalidad de apreciar visualmente los cambios que generan estos sustituyentes en dicho rearrreglo y la naturaleza de la susceptibilidad de los ataques (nucleofílicos o electrofílicos) en las zonas de las estructuras de las especies consideradas.

En la figura 42, el color azul indica las regiones donde la densidad electrónica es mayor (carga negativa, zona susceptible a ataques electrofílicos), mientras que las regiones en rojo indican una menor densidad electrónica (carga positiva, zona probable de sufrir ataques nucleofílicos), los colores verde y amarillos corresponden a zonas intermedias de valores negativos y positivos muy bajos, respectivamente.

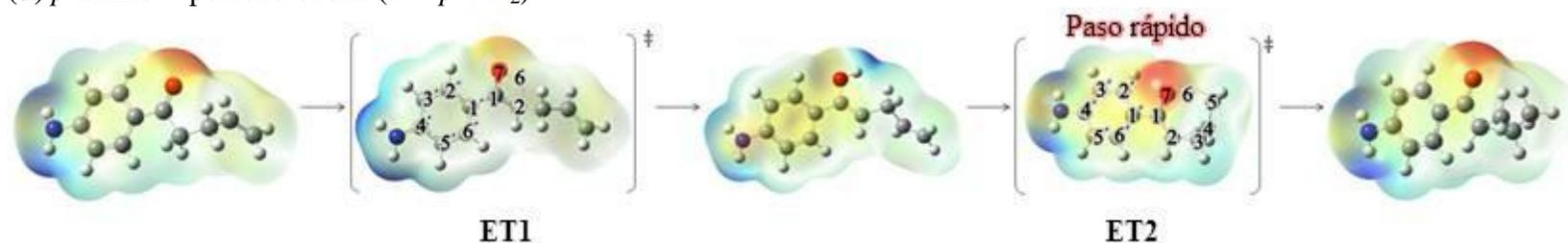
Al compararse la superficie de energía potencial de las especies ET1 de la 4-pentenofenona,  $p$ -amino-4-pentenofenona y  $p$ -trifluorometil-4-pentenofenona (figura 42), se observa que la concentración de carga en el anillo del grupo fenilo son distintos, dado que en la  $p$ -amino-4-pentenofenona existe una moderada disminución de densidad electrónica y en la  $p$ -trifluorometil-4-pentenofenona un moderado aumento de densidad electrónica, tomando como referencia la especie ET1 de la 4-pentenofenona. Por otro lado, se aprecia una concentración de carga diferente en la parte alquílica y en el oxígeno del grupo carbonilo, puesto que en la  $p$ -amino-4-pentenofenona y  $p$ -trifluorometil-4-pentenofenona se aprecia un moderado aumento de densidad electrónica, menos significativo en el caso de la  $p$ -trifluorometil-4-pentenofenona en la parte alquílica y más importante en el ET1 de la  $p$ -amino-4-pentenofenona sobre el oxígeno del grupo carbonilo, en comparación con la estructura ET1, que se consideró como referencia. Finalmente, al contrastarse la superficie de energía potencial de las especies ET2 de las reacciones consideradas para este estudio se aprecia un comportamiento contrario.

Menor densidad electrónica  Mayor densidad electrónica

(a) 4-pentenofenona (R = H)



(d) *p*-amino-4-pentenofenona (R = *p*-NH<sub>2</sub>)



(g) *p*-trifluorometil-4-pentenofenona (R = *p*-CF<sub>3</sub>)

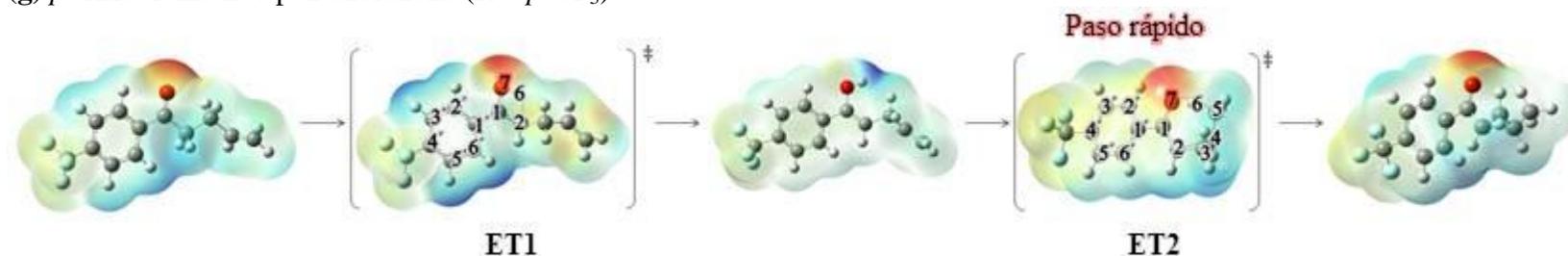


Figura 42. Superficie de energía potencial de la 4-pentenofenona con sustituyente en el grupo fenilo (H, *p*-NH<sub>2</sub> y *p*-CF<sub>3</sub>) a través del mecanismo I, al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

En atención a lo anterior, los resultados concuerdan con los obtenidos previamente, y permiten determinar y predecir a su vez que la zona de ataque nucleofílico y del átomo con menor densidad electrónica de las especies que participan en el reareglo de la serie de las 4-pentenofenonas sustituidas ( $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ ;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $p\text{-CH}_3$ ,  $p\text{-OCH}_3$ ,  $p\text{-NH}_2$ ,  $p\text{-Cl}$ ,  $p\text{-CN}$ ,  $p\text{-CF}_3$ ,  $m\text{-CH}_3$ ,  $m\text{-NH}_2$ ,  $m\text{-OCH}_3$ ,  $m\text{-Cl}$ ,  $m\text{-CN}$ ) se localizan en la zona del grupo carbonilo, y la zona de ataque electrofílico y del átomo con mayor densidad electrónica en la zona del grupo fenilo.

## CONCLUSIONES

Se realizó satisfactoriamente el estudio computacional de la 4-pentenofenona sustituida en fase gaseosa al nivel de teoría M062X/6-31G(d,p).

El mecanismo I en el sentido 1→2→3 es la vía más razonable para la serie de 4-pentenofenonas sustituidas ( $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ ; R = H, *p*-CH<sub>3</sub>, *p*-OCH<sub>3</sub>, *p*-NH<sub>2</sub>, *p*-Cl, *p*-CN, *p*-CF<sub>3</sub>, *m*-CH<sub>3</sub>, *m*-NH<sub>2</sub>, *m*-OCH<sub>3</sub>, *m*-Cl, *m*-CN); mecanismo que involucra inicialmente una tautomerización ceto-enolica o enolización (a través de un estado de transición cíclico de cuatro miembros) y un posterior cierre del anillo (por medio de un estado de transición cíclico de seis miembros), ambos de naturaleza concertada, polar y asincrónicos, donde el paso I es el paso lento de la reacción determinada por la elongación Carbono-Hidrógeno ( $\delta^- \text{C}\alpha \cdots \text{H}\delta^+$ ).

Los resultados obtenidos sugieren que los sustituyentes en las 4-pentenofenonas influyen ligeramente en la reactividad del rearreglo térmico de las reacciones, dado que en la energía de activación no se genera un efecto tan marcado por la sustitución. Una sustitución en la posición *para* por grupos dadores, favorece la ocurrencia de la reacción con un moderado aumento de la *Ea*, y una sustitución con especies electroattractores genera el efecto contrario; asimismo, cuando se realiza una sustitución en la posición *meta* con grupos dadores y atractores, se produce un efecto similar pero menos significativo.

El mecanismo de reacción evaluado se trata de un rearreglo de Claisen atípico, dado a que la naturaleza de los sustituyentes en la 4-pentenofenona influyen ligeramente en la reactividad del rearreglo térmico de las series evaluadas, y a que la sustitución por grupos dadores favorece la ocurrencia de la reacción.

El sustituyente metoxi (OCH<sub>3</sub>) en la posición *para* de la 4-pentenofenona

(CH<sub>2</sub>CHC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>CO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)) se comporta como un grupo dador y en la posición *meta* como un grupo atractor.

La sustitución sobre el grupo fenilo presente en las 4-pentenofenonas evaluadas parece jugar un papel determinante en la rapidez con la que ocurren estas reacciones a pesar de que el efecto que pueden generar los sustituyentes sean ligeros, considerando que el mismo atrae densidad electrónica del carbono alfa (C $\alpha$ ) adyacente al carbono carbonilo, dificultando la migración de un protón enlazado al C $\alpha$ ; ya que cuando el grupo fenilo está sustituido por sustituyentes dadores en la posición *para*, más fácil es la migración de un protón enlazado al C $\alpha$  y cuando está sustituido en C2 por grupos atractores la reacción se favorece en mayor medida.

Los resultados obtenidos en los estados de transición (ET1 y ET2) de cuatro y seis miembros por las que atraviesa la reacción de las series evaluadas sugieren que existe una localización de cargas electrónicas parciales en los átomos involucrados en los ET1 ( $\delta^+$  C1 ...  $\delta^-$  C2 y  $\delta^+$  H6 ...  $\delta^-$  O7); y en los ET2 ( $\delta^+$  C1 ...  $\delta^-$  C2,  $\delta^-$  C4 ...  $\delta^-$  C5 y  $\delta^+$  H6 ...  $\delta^-$  O7). Asimismo, que el ET1 es tardío y el ET2 temprano, comprobado al hacerse uso del postulado de Hammond y analizarse el comportamiento de los IRC realizados.

Independientemente de la naturaleza del sustituyente en la posición *meta* la sustitución en estas puede ocurrir tanto en C3' como C5'.

Los valores de las energías HOMO y LUMO de las reacciones en estudio sugieren que existe un desplazamiento de densidad electrónica de la parte alquílica hacia el grupo fenilo bajo estímulos electrónicos y que para que la reacción de la 4-pentenofenona se vea favorecida en la posición *para*, el desplazamiento de densidad electrónica debe estar dentro del anillo del grupo fenilo y en la posición *meta* dicho desplazamiento debe de generarse desde la parte alquílica hacia el grupo fenilo bajo estímulos electrónicos;

asimismo, que la parte alquílica es una zona rica en electrones y el grupo fenilo una zona pobre en electrones, debido a que la energía del HOMO está localizada mayormente sobre la parte alquílica y la del LUMO sobre el grupo fenilo.

Los sustituyentes *p*-NH<sub>2</sub> y *p*-CF<sub>3</sub> favorecen y desfavorecen la reacción del rearrreglo de la 4-pentenofenona, respectivamente; dado que el grupo fenilo presente en las mismas posee un comportamiento de ácido duro, lo que genera que las especies que participan en el rearrreglo de la 4-pentenofenona prefieran reaccionar con sistemas que presenten el comportamiento de una base dura, menos pronunciado en la *p*-amino-4-pentenofenona y moderadamente más pronunciado en el *p*-trifluorometil-4-pentenofenona respectivamente al aplicarse la teoría de ácidos y bases de Parr y Pearson.

Las especies que participan en el rearrreglo de las 4-pentenofenonas son especies duras, no polarizables, de baja electronegatividad y electrofílicas.

La zona de ataque nucleofílico y el átomo con menor densidad electrónica de las especies que participan en el rearrreglo de las reacciones evaluadas se localiza en la zona del grupo carbonilo, y la zona de ataque electrofílico y del átomo con mayor densidad electrónica en la zona del grupo fenilo.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Figueroa, J.; Rentería, W. y Bustillo, C. 2008. *Química computacional*. Instituto politécnico nacional centro de investigación computacional. México.
2. Von Ragué-Shleyer, P. 1998. *Encyclopedia of Computational Chemistry*. Wiley & Sons. New York.
3. Domínguez, V. 2014. *Estudios de conformaciones de fragmentos mínimos de la hélice doble de ADN*. Trabajo de grado. Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Colegio de física. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México.
4. Suarez, D. 2012. Objetivos y características de la química computacional y su aplicación al estudio de los materiales del carbono. *Bol. GEC.*, 25: 23-28.
5. Ruiz, P. 2014. *Estudio experimental y computacional de la termólisis de isoprenol en solución de m-xileno*. Trabajo de grado. Facultad de ciencias, escuela de Química. Universidad nacional de Colombia, Medellín.
6. Armendáriz, E. 2013. Efecto de la variación del conjunto de base en el análisis químico teórico de colorantes orgánicos utilizados en celdas solares. Tesis de Maestría. Centro de investigación en materiales avanzados, S.C., Chihuahua-México.
7. Pérez, M. 2013. *Aproximación cuántica de Cluster para modelar los mecanismos de la Monoamino Oxidasa A Humana*. Trabajo de grado. Facultad de ciencias y farmacéutica. Universidad de Chile, Santiago de Chile.
8. Fernández, L.; Ruidiaz, M.; Pérez, L. y Pérez-Gamboa, A. 2018. *Propiedades estructurales, espectroscópicas y ópticas de 4-(6-(dimetilamino)benzo[d]tiazol-2-il)benzonitrilo como modelo de sistema D.E.A. por métodos computacionales*. *Prospectiva*, 16: 114-123.
9. Sotorríos, L. 2015. *Estudio computacional sobre la influencia de los grupos activantes del dienófilo en reacciones de Diels-Alder*. Trabajo de grado. Facultad de ciencias Químicas. Universidad del país vasco, San Sebastián-España.
10. Romero, E. 2013. *Estudio químico cuántico computacional del complejo de transferencia de carga dibenzotetrafulvaleno/tetracianoquinodimetano DBTTF/TCNQ como precursor molecular de celdas fotovoltaicas orgánicas: aplicación de la teoría del funcional densidad*. Trabajo de grado. Facultad de ciencias, Escuela de Química, Caracas-Venezuela.
11. Maroto, E. y Ferre, J. 2007. *Cálculos computacionales (teóricos) de estructuras moleculares*. Alicante. España.
12. Francesc, S. 2008. *Estudio de la estructura y reactividad de superficies y nanopartículas de carburos de metales de transición*. Tesis doctoral. Facultad de Química. Universidad de Barcelona, Barcelona-España.
13. Areco, L. 2013. *Estudio teórico y experimental de la energética y reactividad de algunas especies que contienen bromo de interés ambiental*. Tesis de maestría. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad Nacional de Asunción, San Lorenzo-Paraguay.

14. Vesa, H. 2012. "Introduction to Computational Chemistry" <<http://www.helsinki.fi/kemia/fysikaalinen/opetus/jlk/luennot/Lecture5.pdf>> (04/01/2019).
15. Beltrán, J. y Núñez, J. 2007. *Problemas de Química Física*. Delta publicaciones universitarias. Madrid-España.
16. Ramírez, B. 2014. *Estudio computacional de la cinética de reacciones unimoleculares de eliminación en ciclohexenos y ciclohexadienos en fase gas*. Tesis doctoral. Facultad de ciencias. Universidad Central de Venezuela, Caracas.
17. Pernot, P. y Cailliez, F. 2010. "Semi-empirical correction of *ab-initio* harmonic properties by scaling factors: a validated uncertainty model for calibration and prediction" <<https://arxiv.org/pdf/1010.5669.pdf>> (22/01/2019).
18. Alecu, I.; Zheng, J.; Zhao, Y. y Truhlar, D. 2010. Computational Thermochemistry: Scale Factor Databases and Scale Factors for Vibrational Frequencies Obtained from Electronic Model Chemistries. *J. Am. Chem. Soc.*, 6 (9): 2872-2887.
19. Zheng, J.; Alecu, I.; Lynch, B.; Zhao, Y. y Truhlar, D. 2010. "Database of Frequency Scale Factors for Electronic Model Chemistries (Version 1)". <<https://comp.chem.umn.edu/freqscale/version1.htm>> (02/06/2018).
20. Zheng, J.; Alecu, I.; Lynch, B.; Zhao, Y. y Truhlar, D. 2010. "Database of Frequency Scale Factors for Electronic Model Chemistries (Version 1.1)". <[https://comp.chem.umn.edu/freqscale/freq\\_scale\\_v1.1](https://comp.chem.umn.edu/freqscale/freq_scale_v1.1)> (02/06/2018).
21. Zheng, J.; Alecu, I.; Lynch, B.; Zhao, Y. y Truhlar, D. 2010. "Database of Frequency Scale Factors for Electronic Model Chemistries (Version 2)". <<https://comp.chem.umn.edu/freqscale/version2.htm>> (02/06/2018).
22. Zheng, J.; Alecu, I.; Lynch, B.; Zhao, Y. y Truhlar, D. 2011. "Database of Frequency Scale Factors for Electronic Model Chemistries (Version 3 beta 1)". <<https://comp.chem.umn.edu/freqscale/version3b1.htm>> (02/06/2018).
23. Zheng, J.; Alecu, I.; Lynch, B.; Zhao, Y. y Truhlar, D. 2011. "Database of Frequency Scale Factors for Electronic Model Chemistries (Version 3 beta 2)". <<https://comp.chem.umn.edu/freqscale/version3b2.htm>> (02/06/2018).
24. Díaz, M. y Roig, A. 1980. *Química Física*, Volumen II. Alhambra. Madrid-España.
25. Cuevas, G. y Cortes, F. 2003. *Introducción a la química computacional*. Fondo de cultura económica. México D.F.
26. Contreras, S. 2005. *Clasificación de las reacciones orgánicas*. Libro de la Universidad de los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química, Merida-Venezuela.
27. Flowers, P.; Theopold, K. y Langley, R. 2018. "Gibbs energy". <[https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General\\_Chemistry/Book%3A\\_Chemistry\\_\(OpenSTAX\)/16%3A\\_Thermodynamics/16.4%3A\\_Gibbs\\_Energy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/General_Chemistry/Book%3A_Chemistry_(OpenSTAX)/16%3A_Thermodynamics/16.4%3A_Gibbs_Energy)> (23/01/2019).
28. Berg, J.; Tymoczko, J. y Stryer, L. 2007. *Bioquímica*. 6ª edición. Editorial Reverté, S.A. Barcelona-España.
29. Pope, M. y Swenberg, C. 1999. *Electronic processes in organic crystals and polymers*. 2<sup>nd</sup> edition. Oxford University Press. New York.
30. Morrison, R.T. y Boyd, R.N. 1998. *Química orgánica*. 5ª edición. Addison Wesley Longman de México, S.A. México D.F.

31. McMurry, J. 2012. *Química Orgánica*. 8<sup>a</sup> edición. Cengage Learning Editores, S.A. México.
32. Breslow, R. 1967. *Mecanismos de reacciones Orgánicas*. Editorial Reverté, S.A. Barcelona-España.
33. Royston, R.; Landolt, R.; Greene, R. y Heyer, E. 1967. Enolene rearrangements. Relationship to the “Abnormal Claisen Rearrangement” and other 1,5-hydrogen shift processes. *J. Am. Chem. Soc.*, 6: 1404-1411.
34. Wang, L. 2004. “Anionic Oxy-Cope Rearrangement: Recent Development in Mechanistic Study and Synthetic Application”. <[https://www2.chemistry.msu.edu/courses/cem958/FS03\\_SS04/LinglingWang.pdf](https://www2.chemistry.msu.edu/courses/cem958/FS03_SS04/LinglingWang.pdf)> (02/02/2019).
35. Watson, J.; Irvine, J.; Greene, R. y Royston, R. 1973. Enolene rearrangements. III. Charge distribution in the transition state of the enolene rearrangement. *J. Am. Chem. Soc.*, 10: 3348-3356.
36. Royston, R. y Landolt, R. 1965. Thermal rearrangement of cyclopropyl ketones to homoallylic ketones. Relationship to the “Abnormal Claisen Rearrangement”. *J. Am. Chem. Soc.*, 10: 2281-2282.
37. Seyhan, E. 2000. *Química orgánica: estructura y reactividad*, Tomo 2. 3<sup>a</sup> edición. Editorial Reverté, S.A. España-Barcelona.
38. Fareman, J. y Frisch, A. 1993. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. 2<sup>nd</sup> edition. Gaussian, Inc. Pittsburgh P.A. U.S.A.
39. Ziegler, T. 1991. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetic and dynamics. *Chem. Rev.*, 5: 651-667.
40. Atkins, P. y Paula, J. 2008. *Química Física*. 8<sup>a</sup> edición. Editorial Médica Panamericana. Buenos Aires.
41. Frost, A. y Pearson, R. 1961. *Kinetics and Mechanism*. John Wiley & Sons, Inc. Tokyo.
42. Grant, G. y Rechards, W. 1995. *Computational Chemistry*. Oxford University Press. New York.
43. Tanner, A. R. 1970. Dissertation, The University of Texas, Austin. Texas.
44. Berrezueta, W. 2018. *Estudio de complejos de magnesio con flavonoides aplicando técnicas de modelización molecular*. Trabajo de grado. Facultad de ciencias experimentales. Universidad de Jaén, Andalucía-España.
45. Sotorríos, L. 2015. *Estudio computacional sobre la influencia de los grupos activantes del dienófilo en reacciones de Diels-Alder*. Trabajo de grado. Facultad de ciencias químicas. Universidad del País Vasco, San Sebastián-España.
46. Gutiérrez, P. R. 2013. *Análisis de las propiedades de transporte de carga en dendrímeros utilizando DFT*. Tesis de Maestría. Centro de investigación en materiales avanzados, S.C., Chihuahua-México.
47. Guerra, R. 2016. *Estudio teórico del mecanismo de reacción de la descomposición térmica de 2,2-dimetoxipropano catalizada por cloruro de hidrógeno, ácido acético y ácido trifluoroacético en fase gaseosa*. Trabajo de grado. Escuela de ciencias-Departamento de química. Universidad de Oriente- Núcleo de Sucre, Venezuela.

48. Sáez, P. 2018. *Estudio mecanocuántico de la estructura molecular del paracetamol*. Trabajo de grado. Facultad de ciencias. Universidad de Valladolid, España.
49. Tanko, J. y Drumright, R. 1992. Radical Ion Probes. 2. Evidence for the Reversible Ring Opening of Arylcyclopropylketyl Anions. Implications for Mechanistic Studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 114: 1844-1854.
50. Ballesteros, P.; Claramunt, R.; Sanz, D. y Teso, E. 2013. *Química orgánica avanzada*. Universidad Nacional Avanzada. Madrid.
51. Parr, R. y Yang, W. 1989. *Density-functional theory of atom and molecules*. Oxford University Press. New York.
52. Benson, S. 1990. The Foundations of chemical kinetics. *J. Am. Chem. Soc.*, 12: 660.
53. Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, H.; Scuseria, G.; Robb, M.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G.; Nakatsuji, H.; Aricato, M.; Li, X.; Hratchian, H.; Izmaylov, A.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J.; Hada, M.; Ehara, M.; Oyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J.; Peralta, J.; gliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J.; Brothers, E.; Kudin, K.; Staroverov, V.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J.; Iyengar, S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J.; Klene, M.; Knox, J.; Cross, J.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.; Yazyev, O.; Austin, A.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.; Martin, R.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V.; Voth, G.; Salvador, P.; Dannenberg, J.; Dapprich, S.; Daniels, A.; Farkas, O.; Foresman, J.; Ortiz, J.; Cioslowski, J. y Fox, D. 2010. Gaussian 09 Revision C.01. Gaussian Inc., Wallingford CT.
54. Chandra, A. y Nguyen, M. 2002. Use of Local Softness for the Interpretation of Reaction Mechanisms. *Int. J. Mol. Soc.*, 3: 310-323.
55. Silvi, B. 2004. How topological partitions of the electron distributions reveal delocalization. *Phys. Chem.-Chem. Phys.*, 6: 256-260.
56. Streijneser, S. y Taft, R. 1971. *Progress in physical organic chemistry*. 8<sup>th</sup> edition. John Wiley & Sons, Inc. New York.

## HOJAS DE METADATOS

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

<b>Título</b>	ESTUDIO TEÓRICO DE LA CINÉTICA Y MECANISMO DE REACCIÓN DEL REORDENAMIENTO TÉRMICO DE UNA SERIE DE 4-PENTENOFENONAS SUSTITUIDAS ( $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ ; R = H, <i>p</i> -CH <sub>3</sub> , <i>p</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>p</i> -Cl, <i>p</i> -CN, <i>m</i> -OCH <sub>3</sub> , <i>m</i> -Cl) EN FASE GASEOSA
<b>Subtítulo</b>	

#### Autor(es)

<b>Apellidos y Nombres</b>	<b>Código CVLAC / e-mail</b>	
Betancourt González Dirka Lepremier	<b>CVLAC</b>	23.702.277
	<b>e-mail</b>	dirka_betancourt@hotmail.com
	<b>e-mail</b>	dirkabetancourt14@gmail.com

#### Palabras o frases claves:

DFT
transposiciones sigmatrópicas
4-pentenofenona

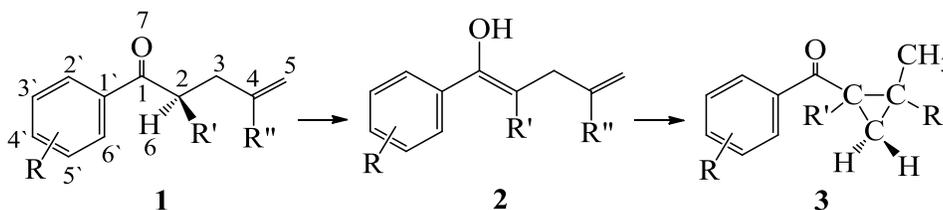
## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Química

Resumen (abstract):

Se evaluó el efecto de la sustitución en una serie de 4-pentenofenonas ( $\text{CH}_2\text{CHC}_2\text{H}_4\text{CO}(\text{C}_6\text{H}_4\text{R})$ ;  $\text{R} = \text{H}$ ,  $p\text{-CH}_3$ ,  $p\text{-OCH}_3$ ,  $p\text{-NH}_2$ ,  $p\text{-Cl}$ ,  $p\text{-CN}$ ,  $p\text{-CF}_3$ ,  $m\text{-CH}_3$ ,  $m\text{-NH}_2$ ,  $m\text{-Cl}$ ,  $m\text{-OCH}_3$ ,  $m\text{-CN}$ ) sobre el mecanismo de reacción del rearrreglo térmico de las mismas, a través de dos vías: mecanismo I (tautomerización ceto-enólica  $1 \rightleftharpoons 2$  y cierre-apertura del anillo  $2 \rightleftharpoons 3$ ) y mecanismo II (cierre-apertura del anillo  $1 \rightleftharpoons 3$ ).



Utilizando el método DFT, los funcionales (B3LYP, CAM-B3LYP, B3PW91, MPW1PW91, PBEPBE, M06, M06HF, M062X y wB97XD), y los conjuntos de base 6-31G(d,p) y 6-31++G(d,p); se realizó la optimización de las estructuras de reactivo (R), producto (P) y estado de transición (ET); determinación de los parámetros cinéticos y termodinámicos de activación; análisis de los cambios estructurales a lo largo de la reacción por medio de cálculos de IRC; análisis frecuencial; análisis de evolución de los órdenes de enlace, cálculos de NBO; e índices de reactividad global. De los resultados calculados, se obtuvo una descripción detallada y razonable de la ruta mecanística, y su relación con otros reordenamientos térmicos intramoleculares. Se determinó que la ruta mecanística de reacción más viable es el mecanismo I, donde el paso lento corresponde a la enolización. En este sentido, adicionalmente, se estudió el cambio producido en el mismo por la sustitución en las posiciones C2 y C4 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{CN}$ ), concluyendo que el grupo fenilo presente en las 4-pentenofenonas evaluadas atrae densidad electrónica del carbono alfa ( $\text{C}\alpha$ ) adyacente al carbono carbonilo, facilitando la migración de un protón enlazado al  $\text{C}\alpha$ ; asimismo, que existe una localización de cargas electrónicas parciales, en los átomos involucrados en la formación de los estados de transición de cuatro y seis miembros, por los que transcurre la reacción.

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuciones:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Lezama G., Jesús A.	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input checked="" type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input checked="" type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/>
	CVLAC	13.220.332
	e-mail	jlezgar@gmail.com
	e-mail	
Doris Bruzco		C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input checked="" type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	4.026.248
	e-mail	dbruzco@yahoo.com
	e-mail	
Ney Luiggi	ROL	C <input type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> T <input type="checkbox"/> J <input checked="" type="checkbox"/> A <input type="checkbox"/> S <input type="checkbox"/> U <input type="checkbox"/> U <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	4.029.742
	e-mail	nluiggi51@gmail.com
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año	Mes	Día
2020	11	13

Lenguaje: SPA

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Betancourt Dirka Tesis.docx	Aplicación/word

Alcance:

Espacial: \_\_\_\_\_ (Opcional)

**Temporal:** \_\_\_\_\_ **(Opcional)**

**Título o Grado asociado con el trabajo:** Licenciado en Química

Nivel Asociado con el  
Trabajo:

\_\_\_\_\_ Licenciado

**Área de Estudio:** Química

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

\_\_\_\_\_ Universidad de Oriente



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
CONSEJO UNIVERSITARIO  
RECTORADO

CUN° 0975

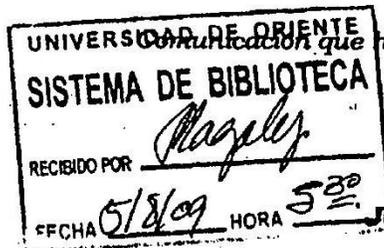
Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano  
**Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ**  
Vicerrector Académico  
Universidad de Oriente  
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.



Cordialmente,

**JUAN A. BOLAÑOS CURVELO**  
Secretario



C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/maruja

**Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 6/6**

**Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009):** “Los Trabajos de Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.



---

Betancourt González Dirka Lepremier

Autor



---

Sc.D. Lezama G., Jesús A.

Asesor